



Université de Marne-La-Vallée

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Marne-La-Vallée

Spécialité : Génie Civil

présentée et soutenue publiquement par

Antonin Fabbri

le 02 octobre 2006

Physico-mécanique des matériaux cimentaires soumis au gel-dégel

Physics and mechanics of cementitious media
submitted to frost action

Devant le jury composé de

Président du Jury :	Pr. Robert Eymard	Université de Marne-la-Vallée
Rapporteurs :	Pr. Henri Van Damme Pr. Yves Leroy	E.S.P.C.I. E.N.S.
Examineurs :	Pr. Paulo Monteiro Dr. Bruno Zuber Dr. Teddy Fen-Chong	U.C. Berkeley Lafarge L.C.P.C. – Institut Navier
Directeur de thèse :	Pr. Olivier Coussy	L.C.P.C. – Institut Navier

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance aux personnalités qui ont accepté de constituer mon jury de thèse. J'adresse ainsi mes vifs remerciements à mes deux rapporteurs, MM. Henri Van Damme et Yves Leroy, au président du Jury M. Robert Eymard et aux examinateurs MM. Paulo Monteiro et Bruno Zuber.

Ce travail doit beaucoup à mes encadrants directs : Olivier Coussy, mon directeur de thèse, Teddy Fen-Chong, mon conseiller d'étude, et Aza Azouni, la responsable de l'axe P2MP. Premièrement, je remercie Olivier qui a su me communiquer son enthousiasme débordant pour la recherche et s'est toujours rendu disponible pour parfaire ma formation scientifique.

Je remercie très chaleureusement Teddy pour m'avoir encadré avec patience, bonne humeur et convivialité durant toute la durée de ma thèse malgré mes requêtes et interrogations quasi-journalières. Sans son soutien, tant scientifique qu'humain, ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

Je remercie enfin Aza pour m'avoir permis, par nos nombreuses discussions professionnelles et amicales, de développer mon sens physico-chimique des phénomènes inhérents au gel-dégel.

Le Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil constitue un environnement idéal pour un thésard et je remercie son directeur, Philippe Coussot ainsi que son directeur adjoint François Chevoir, de m'y avoir accueilli. J'ai pu, au cours de ces trois années, enrichir mes connaissances au contact de chercheurs compétents et motivés qui ont toujours répondu présent à mes sollicitations. Je remercie particulièrement Sabine Caré pour m'avoir transmis sa connaissance des matériaux cimentaires.

L'essai capacitif ne s'est pas fait en un jour, et a été le fruit du travail d'un grand nombre de personnes. Parmi elles je voudrais tout particulièrement remercier Jean-Pierre Guilbaud avec qui nous avons finalisé le dispositif expérimental que j'ai utilisé pendant ma thèse. Il a su me

transmettre son goût pour la recherche expérimentale.

Je remercie également Sabrina Bichon, Philippe Vié, Fabien Gaulard, François Martineau et Ludovic Routhe pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter autant pour la mise en place des manipulations que pour l'élaboration et la caractérisation des matériaux testés.

Au début de ma thèse je n'avais jamais codé en C. Je remercie Yahia Msaad, Nicolas Roquet et Laurentiu Pasol pour m'avoir formé à ce langage de programmation.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué au climat chaleureux nécessaire à un bon épanouissement professionnel. Notamment, je remercie les autres thésards du laboratoire que j'ai pu côtoyer : Fabien, Kad, Julie, Alex, Ti-Quan, Kien, Georg, Pierre, et Elsa. A tous je vous souhaite de bien profiter de votre thèse.

Toute ma sympathie à Geneviève Foray-Thevenin, qui m'a initié aux méthodes expérimentales en Génie-Civil durant ma première année de thèse, et sans qui l'annexe A n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie enfin ma famille. Mes parents pour m'avoir toujours soutenu dans mes choix et pour avoir toujours été là pour moi ainsi qu'à ma femme, Sarah, et à mon fils, Quentin, pour la joie et le bonheur de vivre qu'ils me communiquent quotidiennement.

Résumé

Un des défis de la recherche appliquée au génie civil est l'optimisation de la durée de vie des matériaux et structures ainsi que la mise au point de méthodes de certification rapides, peu coûteuses et sûres. Dans ce contexte, la politique de surveillance des ouvrages d'art instaurée en France à partir du début des années 1980 a mis en évidence des dégradations dues à l'action du froid dans plusieurs régions et notamment en montagne. Par conséquent, un bon nombre de gestionnaires d'ouvrages sont confrontés aux conséquences, quelquefois très pénalisantes, des cycles de gel-dégel sur la durabilité du béton.

L'endommagement par le froid est une combinaison d'une micro-fissuration interne et d'un écaillage de surface. Ce dernier est largement augmenté en présence des sels de déverglaçage couramment utilisés afin de permettre une bonne praticabilité des routes en période hivernale.

L'objectif des travaux de recherche présentés dans ce mémoire est l'approfondissement de nos connaissances sur le comportement au gel-dégel de surface d'une structure poreuse en vue d'une prédiction de son comportement et de l'identification de paramètres matériaux clés relatifs à sa pérennité hivernale.

Pour cela, nous avons tout d'abord mené une étude à l'échelle du matériau afin de déterminer la (ou les) relation(s) permettant de caractériser à l'échelle macroscopique l'état de gel du milieu poreux à une température donnée. Dans le cas d'un système réversible, la relation mesurable entre la proportion de glace formée et la température, identifiable à une fonction d'état thermodynamique, est suffisante. Afin de la mesurer, un dispositif basé sur une méthode capacitive a été mis au point. L'utilisation de cette méthode repose, dans le cas d'un matériau poreux partiellement gelé, sur le contraste entre la constante diélectrique réelle de l'eau (entre 80 et 100) et de la glace Ih (environ 3) dans le domaine des hautes fréquences radio (entre 10 et 100 MHz) et pour des températures comprises entre -40°C et 0°C . Ainsi, tout changement de phase en milieu poreux se traduit par une variation sensible de la constante diélectrique globale du matériau testé et la proportion volumique de glace formée peut être estimée par un schéma d'homogénéisation multi-échelles.

La comparaison entre les résultats de gel-dégel obtenus par ce dispositif et ceux provenant de

tests de sorption-désorption permet de conclure sur la prédictibilité de l'état de solidification d'un milieu poreux par des tests routiniers de sorption-désorption d'eau.

Etant en mesure de caractériser l'état de gel du milieu poreux soumis au froid, il devient possible d'étudier, par une approche macroscopique de type poromécanique des milieux continus, son comportement mécanique. Le scénario de comportement retenu est basé sur le couplage entre l'augmentation volumique de 9% accompagnant la transformation de l'eau en glace, les transferts d'eau non gelée au sein du réseau poreux et le comportement thermomécanique de chaque constituant. L'étude menée se limite au problème linéarisé d'une structure unidimensionnelle soumise à l'action du froid en surface. De plus, l'hypothèse des petits déplacements et des petites déformations est adoptée, ce qui borne strictement cette étude à l'apparition de la première fissure.

L'utilisation de ce modèle permet : (1) d'identifier l'origine de l'endommagement de surface (ou écaillage) observé expérimentalement sur des échantillons de ciments soumis à des cycles de gel-dégel sous fort gradient thermique, (2) de quantifier le rôle protecteur des vides d'air vis-à-vis de la résistance à l'écaillage

Abstract

Frost defacement of buildings, and bridges costs hundreds millions of Euros to Europe every year. Hence, undertaking better prediction and prevention of frost damage will be beneficial to civil engineering.

Frost damage is a combination of internal micro-cracks and scaling (bits of material peeling away of the surface down to a depth of some millimetres). The latter is enhanced by de-icer salts used to keep roads and highways good practicability.

Most of the physico-chemical mechanisms leading to frost damage are well known. However it still lacks a holistic physically-based quantitative assessment of the stress and strain fields in porous materials submitted to freezing-thawing cycles with salts.

To cope with this difficulty, both experimental and theoretical approaches are conducted. Experimental studies aim at improving the quantification of amount of ice formed within a partially frozen porous medium. Indeed this relation is found to be sufficient to characterize the material state at the macroscopic scale in case of a reversible evolution.

The measurement was performed through a novel experimental device based on capacitive method. This technique relies upon the dielectric properties of liquid water, ice, air, and mineral substrate in the radio-frequency range. A semi-empirical method based upon the Lichtenecker model and combining drying and freezing tests, provides an accurate estimation of the liquid water content versus the temperature in freezing cement pastes. This estimation is further analysed with the help of thermoporometry concepts in order to characterize the pore size distribution and the specific surface area. The results range in the same order of magnitude as those assessed from gravimetric sorption/desorption isotherms.

Such information allowed predicting the material thermo-mechanical behaviour through poromechanics. Then the occurrence of surface scaling without de-icing salts was proofed and explained while the effect of air-voids on the frost resistance of a porous structure is quantified.

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	v
Table des matières	vi
Liste des tableaux	xii
Liste des figures	xiv
Introduction générale	1
Partie I. L'endommagement par le froid des matériaux cimentaires	5
Chapitre 1. Présentation du sujet	6
1.1 Influence des conditions environnementales sur la dégradation au gel-dégel	6
1.2 Les paramètres matériaux influents	8
1.3 Les principales théories d'endommagement au gel-dégel	10
1.4 Etat des lieux sur la formulation d'un béton durable au gel-dégel	14
1.5 Conclusion	19
Chapitre 2. Définition du programme de recherche	21
2.1 Positionnement du sujet	21
2.2 Objet et limitations des travaux de recherche	21

Partie II. Thermodynamique du changement de phase eau-glace en milieu poreux	23
Chapitre 3. L'eau en milieu confiné	24
3.1 Structure de l'eau	24
3.2 Comportement thermodynamique de l'eau	27
3.3 Température d'équilibre liquide-solide de l'eau	31
Chapitre 4. Degré de saturation en glace et température	40
4.1 Définition du degré de saturation	41
4.2 Thermodynamique du changement de phase en milieu poreux	42
4.3 Evolution du degré de saturation en glace avec la température	45
Résumé de la seconde partie	51
Partie III. Nouvelle méthode pour la mesure de la proportion volumique de glace formée en milieu poreux	53
Chapitre 5. Elaboration de la méthode capacitive	54
5.1 Notions théoriques sur les diélectriques	55
5.2 Mise au point du dispositif expérimental	61
5.3 Préparation et géométrie des matériaux testés	66
5.4 Conclusion	71
Chapitre 6. De la constante diélectrique à la saturation en glace	72
6.1 Propriétés des matériaux utilisés	72
6.2 Méthode d'analyse multi-échelles	73

6.3	Méthode d'analyse mixte	88
6.4	Conclusion sur le mode d'analyse des résultats	91
Chapitre 7. Résultats et utilisation de la méthode capacitive		93
7.1	Proportion de glace formée en milieu poreux	94
7.2	Thermoporométrie	98
7.3	De la teneur en glace à l'énergie des interfaces liquide-glace	102
7.4	Conclusion	104
Résumé de la troisième partie		107
Partie IV. Poromécanique du gel/dégel des matériaux cimentaires . . .		109
Chapitre 8. Ecriture du problème poromécanique		110
8.1	Notations et définition du cadre de l'étude	110
8.2	Conservation de la masse d'eau	114
8.3	Bilan énergétique du milieu poreux	115
8.4	Equations constitutives du matériau vide	119
8.5	Conservation de la quantité de mouvement	125
8.6	Modélisation macroscopique du comportement au gel-dégel	126
Chapitre 9. Résolution numérique du problème		133
9.1	Interpolation de la courbe $S_l(x, t) = 1 - S_c(x, t)$	133
9.2	Discrétisation du problème	140
9.3	Test de l'algorithme de résolution	143

9.4 Comparaison entre la solution numérique et l'expérience	148
Résumé de la quatrième partie	151
Partie V. Poromécanique appliquée à la compréhension du gel en milieu poreux	153
Chapitre 10. Comportement au gel-dégel sous gradient thermique	154
10.1 Etude expérimentale	155
10.2 Prédications du modèle	160
10.3 Discussion	166
Chapitre 11. Influence des bulles d'air sur le comportement au gel-dégel d'une structure poreuse	170
11.1 Position du problème	170
11.2 Mise en équation du phénomène à l'échelle locale	172
11.3 Séparation des échelles de temps	173
11.4 Expression de la masse d'eau migrant dans la bulle d'air	175
11.5 Effet protecteur des bulles d'air dans le cas de l'écaillage ?	177
Résumé de la cinquième partie	187
Conclusion générale	189
Bibliographie	193
Annexes	203
Annexe A. Mise au point d'un banc d'essai d'écaillage	204

A.1	Revue des méthodes de mesures expérimentales utilisées	204
A.2	Mise en place de l'essai d'écaillage	208
Annexe B.	La nucléation de la glace	211
Annexe C.	Evaluation de la teneur en glace par méthode capacitive	214
C.1	Etalonnage du dispositif expérimental	214
C.2	Protocoles de gâchage	219
C.3	Le schéma de Lichtenecker	220
C.4	La méthode BJH	222
C.5	La méthode BET	224
C.6	Méthode d'analyse mixte	226
C.7	Courbes de gel/dégel	228
Annexe D.	Poromécanique du gel-dégel des matériaux cimentaires	230
D.1	Dérivées particulières	230
D.2	Les relations entre gradient, rotationnelle, divergence et laplacien	230
D.3	Calcul de la puissance de déformation	231
D.4	Pression de pore équivalente	232
D.5	Valeur des coefficients thermodynamiques	233
D.6	Estimation de la perméabilité intrinsèque	248
D.7	Ecriture des équations principales	249
Annexe E.	Interpolation des courbes $S_l(\theta) = 1 - S_c(\theta)$	252
Annexe F.	Application de la poromécanique à la compréhension du	

comportement au gel-dégel	254
F.1 Calcul de l'énergie libre stockée dans la matrice	254
F.2 Masse d'eau migrant vers la bulle d'air	256
F.3 Ecriture des équations principales	257
F.4 Profils de W pour les formulations avec bulles d'air	260

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Influence du huilage sur la masse d'écailles sèches par unité de surface et la reproductibilité des mesures.	20
Tableau 1.2. Influence du mode de vibration sur la masse d'écailles sèches par unité de surface et sur la reproductibilité des mesures.	20
Tableau 3.1. Tension superficielle eau-glace en fonction de la température avec $\theta = T - T_0$. Les valeurs sont tirées de [142] et [20].	35
Tableau 5.1. Temps de réponse de l'orientation par polarisation pour l'eau et la glace.	58
Tableau 5.2. Evolution du rapport S/e en fonction de la géométrie des échantillons testés	69
Tableau 6.1. Caractéristiques des matériaux modèles. ϕ_{eau} est la porosité à l'eau et R_p le diamètre moyen des pores	73
Tableau 6.2. Caractéristiques des pâtes de ciment CEM I CPA 52.5 N de rapport E/C=0,5. Avec ϕ_{eau} la porosité à l'eau et hr l'humidité relative dans laquelle les échantillons ont été conservés	74
Tableau 7.1. Caractéristique des matériaux poreux utilisés pour les tests de gel-dégel	93
Tableau 7.2. Résultats de gel-dégel pour des pâtes de ciment de rapport E/C=0,5 et E/C=0,4 par méthode capacitive et calorimétrie basse température.	97
Tableau 7.3. Comparaison entre la teneur en glace obtenue par méthode capacitive et par calorimétrie basse température	98
Tableau 8.1. Tableau récapitulatif de l'ensemble des équations (n_e) et inconnues (n_i) du problème poroélastique du gel d'une structure poreuse. Pour alléger les notations, l'indice i a été utilisé pour faire tour à tour référence à l'eau liquide ou à la glace.	127
Tableau 9.1. Tableau récapitulatif des caractéristiques des échantillons testés	136
Tableau 9.2. Résultat de l'interpolation des données expérimentales	137
Tableau 9.3. Tableau récapitulatif des caractéristiques des échantillons testés. n et θ^* sont les coefficients fittés et Δ est l'écart relatif moyen entre les coefficients ajustés et la valeur moyenne. Les valeurs extrêmes (reportées en gras dans le tableau) n'ont pas été prises en compte dans le calcul de la valeur moyenne et	

de l'écart relatif moyen.	140
Tableau 10.1. Caractéristiques des pâtes de ciment durcies	155
Tableau 10.2. Estimation des données expérimentales pour les courbes $S_c(\theta)$	157
Tableau 10.3. Résultats du test d'écaillage sous gradient thermique.	160
Tableau 11.1. Caractéristiques principales des bétons issues de [11]	186
Tableau 11.2. Estimation des caractéristiques poromécaniques des bétons soumis au test d'écaillage	186
Tableau 11.3. Masse d'écaille récoltée suivant [11] et prédiction théorique de la pression de cristal maximale sur le premier centimètre de l'échantillon.	186

Liste des figures

Figure 0.1. Ecaillage et gel interne d'un caniveau (tiré de [81]).	2
Figure 0.2. Ecaillage sur des éléments de corniche (tiré de [81]).	3
Figure 1.1. Carte des risques de gel en France. Source norme Afnor XP-P-18-305.	7
Figure 1.2. Masse d'écaillage récoltée au 56 ^{ième} cycle de gel-dégel en fonction de la surface testée et de la cure d'après [106].	10
Figure 1.3. Masse d'écailles récoltée au 56 ^{ième} cycle de gel-dégel en fonction du rapport E/C et de la présence d'un entraîneur d'air d'après [11].	16
Figure 1.4. Influence du huilage sur la masse d'écailles sèches récoltées par unité de surface.	18
Figure 1.5. Influence du mode de vibration sur la masse d'écailles sèches récoltées par unité de surface.	19
Figure 3.1. Représentation schématique d'une molécule d'eau [d'après [103]]	24
Figure 3.2. Représentation schématique d'un noyau créé par les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau (tiré de [122]).	25
Figure 3.3. Phases stables du système eau-glace. (d'après [103])	26
Figure 3.4. Critère de coexistence des phases liquide et solide de l'eau en milieu non confiné dans le plan (T, p)	32
Figure 3.5. Comparaison de l'expression au premier ordre, au second ordre et exacte de l'évolution de la pression capillaire avec la température.	34
Figure 3.6. Le critère de coexistence des phases liquide et solide de l'eau dans le diagramme (T, R_p) pour des interfaces solide-liquide sphérique ou cylindrique.	36
Figure 3.7. Critère de coexistence des phases liquide et solide d'une solution diluée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le plan (T, p)	37
Figure 3.8. Influence de la présence des ions en solution sur l'évolution de la pression capillaire avec la température.	38
Figure 4.1. Schéma explicatif du concept de séparation entre le changement de phase à volume de pore constant et la déformation du pore à masse d'eau et de glace constantes.	42

Figure 4.2. Diagramme d'équilibre des phases de l'eau en milieu non confiné en prenant en compte le domaine de métastabilité dû aux phénomènes de surfusion et de surchauffe. Graphique tiré de [126].	46
Figure 4.3. Représentation schématique de la cause probable de l'hystérésis capillaire.	50
Figure 5.1. Polarisation par orientation avec a : distribution aléatoire des molécules b : orientation sous l'effet de E_0 [109].	56
Figure 5.2. Evolution de la permittivité relative de l'eau en fonction de la fréquence du champ électrique	59
Figure 5.3. Evolution de la constante diélectrique de l'eau liquide et de la glace avec la fréquence pour différentes températures	59
Figure 5.4. Evolution de la permittivité statique de l'eau liquide déionisée [74] et de la permittivité aux hautes fréquences de la glace [17] en fonction de la température.	60
Figure 5.5. Représentation schématique de la dépolarisation cinétique d'après [74].	61
Figure 5.6. Représentation schématique du montage expérimental.	62
Figure 5.7. Nombre d'occurrence d'une même valeur de fréquence pour un test de 5 heures à température constante (20°C).	64
Figure 5.8. Evolution de la fréquence réduite lors d'un test de gel/dégel à vide.	64
Figure 5.9. Schéma d'une électrode de section $S+s$ ayant un échantillon de section s en son centre.	65
Figure 5.10. Courbe d'étalonnage donnant la capacité de l'ensemble "électrode-échantillon" en fonction de la fréquence réduite.	67
Figure 5.11. Influence de la résistance de l'échantillon testé sur les mesures.	67
Figure 5.12. Etude de la sensibilité du dispositif expérimental en fonction de la géométrie de l'échantillon testé.	70
Figure 5.13. Tracé de la valeur moyenne, des barres de différences absolues ainsi que des différences relatives obtenues pour 3 tests de gel de pierres de Caen PCC.	71
Figure 6.1. Comparaison entre les schémas d'homogénéisation retenus dans notre étude et les constantes diélectriques mesurées pour des poreux saturés par différents fluides.	75
Figure 6.2. Comparaison du modèle de Lichtenecker tri-phasique (traits pleins) avec	

les résultats expérimentaux en séchage.	78
Figure 6.3. Vérification expérimentale de la séparation d'échelle par comparaison des courbes ε fonction de ε_f obtenues directement sur des échantillons saturés par un seul fluide avec celles estimées à partir d'un test de séchage où $\varepsilon_f = S_l \varepsilon_l^\phi + (1 - S_l) \varepsilon_a^\phi$	78
Figure 6.4. Evolution de la constante diélectrique du squelette estimée par le modèle de Lichtenecker (avec $\alpha = 0$) à l'échelle matrice/pore en fonction de la température.	80
Figure 6.5. Photographie du cristalliseur en verre (a) et sa représentation par un schéma électrique équivalent (b).	82
Figure 6.6. Estimation de la constante diélectrique de l'eau distillée et d'une solution alcaline en fonction de la température	82
Figure 6.7. Estimation de la constante diélectrique de la solution interstitielle des matériaux modèles (A) et d'une pâte de ciment (B) en fonction de la température.	84
Figure 6.8. Diagramme Cole-Cole des trois type de comportement des solutions électrolytiques.	84
Figure 6.9. Estimation de l'évolution de la constante diélectrique de l'eau avec le confinement et la température.	84
Figure 6.10. Estimation de la constante diélectrique de la glace formée à partir d'eau distillée ou de solution de gachage.	87
Figure 6.11. Constante diélectrique de la glace d'eau distillée (A) ou de solution de gachage (B) formée dans un milieu poreux modèle.	87
Figure 6.12. Evolution de la pente caractéristique du comportement diélectrique d'un échantillon soumis à une évolution de température en fonction sa saturation.	90
Figure 6.13. Evolution de la pente caractéristique d'un test de séchage en fonction de la température.	90
Figure 6.14. Méthode de détermination des coefficients $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ de (6.18)	90
Figure 7.1. Courbe $S_c - \theta$ pour une pierre de Caen de type PCB.	94
Figure 7.2. Courbes $S_c - \theta$ et $\partial S_c / \partial \theta - \theta$ pour des pâtes de ciment de rapport E/C=0,4 ayant suivi une cure différente.	95
Figure 7.3. Courbes $S_c - \theta$ et $\partial S_c / \partial \theta - \theta$ pour des pâtes de ciment de rapport E/C=0,5 ayant suivi une cure différente.	96

Figure 7.4. Estimation de l'erreur faite sur la mesure des tailles de pores par thermoporométrie.	99
Figure 7.5. Distribution de tailles de pores par méthode capacitive en gel et en dégel pour les pâtes de ciment P4-1d et P5-1d.	100
Figure 7.6. Schéma de principe du dispositif de sorption-désorption par analyse gravimétrique A.G.L.A.E.	102
Figure 7.7. Comparaison des distributions de tailles de pores obtenus par méthode capacitive et par BJH.	103
Figure 8.1. Représentation schématique de la géométrie de la structure et du repère global utilisé.	110
Figure 8.2. Représentation schématique des différentes échelles d'observation d'une pâte de ciment. Traduit de [132].	112
Figure 8.3. Représentation schématique du mode de construction du milieu poreux par le schéma auto-cohérent différentiel.	116
Figure 8.4. Représentation schématique de la repartition géométrique des phases utilisée dans le modèle $(n + 1) - phases$	119
Figure 8.5. Comparaison entre la variation d'entropie du matériau sec et celle des interfaces pour un échantillon de rapport E/C=0,5 (série P5-1d)	123
Figure 9.1. Allure de la courbe $\left(1 + n \left(\frac{\theta}{\theta^*}\right)^{\frac{1}{1-n}}\right)^{-n}$ en prenant $\theta^* = -10^\circ\text{C}$ et n variant de 0.1 à 0.99.	135
Figure 9.2. Détermination du nombre de pics de gel (k) et des températures caractéristiques (θ_i^*) à partir de la dérivée de la courbe $S_l(\theta)$ en gel pour la pâte de ciment P3-C1d.	138
Figure 9.3. Valeurs expérimentales $S_l(\theta)$ et courbe de fit pour la pâte de ciment P3-C1d.	138
Figure 9.4. Fit des points expérimentaux par les fonctions mathématiques (9.6) en gel et (9.4) en dégel pour la pâte de ciment P3-C1d.	139
Figure 9.5. Maillage en volumes finis pour un problème unidimensionnel (schéma inspiré de [100]).	141
Figure 9.6. Schématisation de l'équilibre du demi volume de contrôle 0 (Inspiré de [100]).	143
Figure 9.7. Comparaison entre les solutions analytiques (traits continus) et numériques (pointillés) pour les profils de champs de pression de glace et de	

température.	149
Figure 9.8. Photographie de l'échantillon utilisé pour obtenir les profils de températures.	150
Figure 9.9. Comparaison entre les profils de température obtenus expérimentalement (points) et prédits par le modèle numérique (traits).	150
Figure 10.1. Parallélisme entre le gel-dégel d'une structure poreuse et la cryosuccion dans les sols	154
Figure 10.2. Evolution de la proportion volumique d'eau non gelée en fonction de la température pour les deux types de pâte de ciment testées.	156
Figure 10.3. Evolution de la perméabilité relative estimée par le schéma différentiel auto-cohérent pour les pâtes de ciment de type P4 et P4d.	156
Figure 10.4. Photographie du banc d'essai d'écaillage sous gradient thermique.	158
Figure 10.5. Cinétique du cycle de gel-dégel	158
Figure 10.6. Photographie de l'échantillon P4-E-3d après 14 cycles de gel-dégel.	159
Figure 10.7. Photographies des masses d'écaillés récoltées pour l'échantillon P4-E-1.	159
Figure 10.8. Schématisation du scénario de comportement d'une structure poreuse soumise à l'action du gel-dégel	162
Figure 10.9. Evolutions des profils de température, pression de liquide, pression de glace et saturation en glace lors du cycle de gel-dégel calculées pour l'échantillon vierge.	164
Figure 10.10. Evolutions des profils de température, pression de liquide, pression de glace et saturation en glace lors du cycle de gel-dégel calculées pour l'échantillon séché puis resaturé.	164
Figure 10.11. Evolution du profil de $\Delta W/\Delta W_{cr}$ calculé pour l'échantillon séché puis resaturé.	167
Figure 10.12. Evolution du profil de $\Delta W/\Delta W_{cr}$ calculé pour l'échantillon vierge.	167
Figure 10.13. Comparaison du profil de ΔW en fin de gel pour des échantillons ayant la même quantité de glace formée mais de perméabilité différente.	168
Figure 10.14. Evolution de ΔW calculée pour l'échantillon vierge lors d'un cycle de gel-dégel.	168
Figure 11.1. Représentation schématique de la bulle d'air et des échelles d'étude.	171

Figure 11.2. Schématisation de la discrétisation spatiale pour la résolution numérique à l'échelle de la bulle d'air	176
Figure 11.3. Comparaison entre la solution numérique et la solution analytique régime permanant pour les deux premières heures du gel.	178
Figure 11.4. Evolution de la proportion volumique d'eau non gelée avec la température pour les différents rapports E/C choisis.	183
Figure 11.5. Comparaison entre les résultats de BHP2000 et les prédictions numériques quant au rapport $\Delta W / \Delta W_{cr}$	184
Figure 11.1. Figure A2 : Photographie du dispositif d'isolation thermique	210

Introduction générale

Un des défis de la recherche appliquée au génie civil est l'optimisation de la durée de vie des matériaux et structures ainsi que la mise au point de méthodes de certification rapides, peu coûteuses et sûres. Dans ce contexte, la politique de surveillance des ouvrages d'art instaurée en France à partir du début des années 1980 a mis en évidence des dégradations dues à l'action du froid dans plusieurs régions [81, 40]. Ainsi, un bon nombre de gestionnaires d'ouvrages sont confrontés aux conséquences, quelquefois très pénalisantes, des cycles de gel-dégel sur la durabilité du béton.

Parmi ces ouvrages on retrouve les structures routières en béton (ponts, tunnels, routes, etc...), les viaducs, certains éléments de l'infrastructure urbaine et privée (trottoirs, pavés préfabriqués, etc...) et, bien entendu, la majorité des constructions de haute montagne (aqueducs, les bases de pylônes, etc ...).



Figure 0.1 : Ecaillage et gel interne d'un caniveau (tiré de [81]).

L'endommagement par le gel se présente sous deux formes : l'endommagement interne et l'écaillage [104, 73]. *L'endommagement interne* (cf. figure 0.1) se manifeste par la formation de microfissures au sein du matériau. Ses résistances mécaniques et aux transferts (i.e. perméabilité, coefficient de diffusion) se trouvent ainsi diminuées. *L'écaillage* (cf. figure 0.2) se manifeste par un endommagement superficiel. En plus d'une dégradation esthétique de l'ouvrage, ce phénomène augmente sensiblement la perméabilité de surface et réduit l'épaisseur de recouvrement des aciers. Il favorise ainsi l'intrusion de substance délétères au sein du matériau et augmente le risque de corrosion des armatures. Notons que l'écaillage est favorisé et magnifié par la présence de sels de déverglaçage. C'est pourquoi des dégradations caractéristiques au gel-dégel sont observées dans des régions de froid modéré mais où la praticabilité hivernale du

réseau routier impose un salage fréquent.



Figure 0.2 : Ecaillage sur des éléments de corniche (tiré de [81]).

Depuis les années 1930 (date des premiers travaux de Powers sur le gel des matériaux cimentaires [107]), de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées afin d'expliquer les dégradations des bétons par l'action du froid. Il a ainsi été montré que, lors du gel, l'ensemble de la solution interstitielle¹ ne gèle pas à la même température, notamment en raison d'un confinement non homogène (la taille des pores variant du nanomètre au millimètre [12]). Le matériau contient donc de l'eau restée liquide et de la glace dans le cas d'un milieu initialement saturé en eau. Les détériorations sont alors attribuées au couplage entre l'augmentation volumique de 9% due à la solidification de l'eau des pores et le transport de l'eau non gelée au sein du réseau poreux. De nos jours, même si tous les mécanismes ne semblent pas encore complètement inventoriés et compris, ces travaux ont permis de mettre au point un certain nombre de recommandations [81] et de tests, souvent lourds à mettre en œuvre, permettant de qualifier et de comparer le comportement aux gel de formulations de béton ([120]; normes ASTM C672-92 (américaine), AFNOR XP-P18-420 (française) et SS 13 72 44 proc. A (suédoise)).

La prochaine étape dans une étude quantitative du comportement au gel est donc le développement d'une théorie globale permettant de prendre en compte les phénomènes observés au niveau de la microstructure afin de prédire le comportement macroscopique d'un échantillon, puis d'une structure soumise au froid et de pouvoir prévenir l'endommagement. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons principalement à l'endommagement de surface dû à l'action

¹ Solution aqueuse très alcaline contenue au sein du réseau poreux d'un matériau cimentaire.

combinée de la microfissuration interne et de gradients macroscopiques.

Ce mémoire comporte 5 parties. La première partie présente un rappel succinct des travaux existants avant de conclure sur la problématique de recherche et la démarche scientifique retenue dans notre approche. La seconde partie sera consacrée au changement de phase eau-glace à l'échelle du matériau. Ainsi, la quantité de glace formée dans le milieu poreux en fonction de la température du matériau apparaissant comme une variable cruciale, la mise au point d'un dispositif permettant de la mesurer est présentée en troisième partie. En s'appuyant sur les résultats alors obtenus, un modèle poromécanique macroscopique permettant d'estimer les profils de contrainte et de déformation dans le milieu poreux soumis aux cycles de gel-dégel est développé en quatrième partie. Enfin, dans la cinquième partie, nous montrerons comment ce modèle peut être utilisé afin de mieux comprendre les processus d'endommagement par le froid et d'identifier des paramètres matériaux clés vis-à-vis de la pérennité hivernale des ouvrages du génie civil.

Première partie

L'endommagement par le froid des matériaux cimentaires

Chapitre 1

Présentation du sujet

Depuis sa découverte au début des années 50, l'écaillage des matériaux à matrice cimentaire a été l'enjeu de nombreuses études expérimentales et théoriques. Le but de ce chapitre est de présenter succinctement les principaux résultats émergeant de ces études. Les deux premières sections sont consacrées aux résultats tirés d'analyses expérimentales et mettent en évidence les critères empiriques de durabilité usuellement utilisés. Dans la troisième section, nous nous intéresserons aux principales théories d'endommagement par l'action du froid depuis Powers (1949) jusqu'à aujourd'hui. Enfin, nous concluons sur les recommandations en vigueur de nos jours pour la formulation d'un béton résistant à l'action du froid.

1.1 Influence des conditions environnementales sur la dégradation au gel-dégel

Les dégradations au gel, et plus particulièrement l'écaillage, se produisent majoritairement dans des régions humides (surface du matériau saturée en eau) où les conditions hivernales sont rigoureuses (gel sévère) et où l'utilisation des sels de déverglaçage est importante (qualifiée de fréquent ou très fréquent) [81]. La norme française XP-P-18-305 définit trois classes de gels (cf. figure 1.1):

- faible : pas plus de deux jours par an avec une température inférieure à -5°C ,
- sévère : plus de 10 jours par an avec une température inférieure à -10°C ,
- modéré : entre faible et sévère.

L'importance du salage est définie dans le fascicule 65-A. Le salage est dit fréquent lorsqu'il y a entre 10 et 30 jours de salage par an et très fréquent pour plus de 30 jours de salage par an.

Dans la suite de cette partie, les conséquences des conditions hivernales (cycles de gel-dégel), de l'humidité de l'air et des sels de déverglaçage sur l'endommagement au gel sont étudiées séparément.

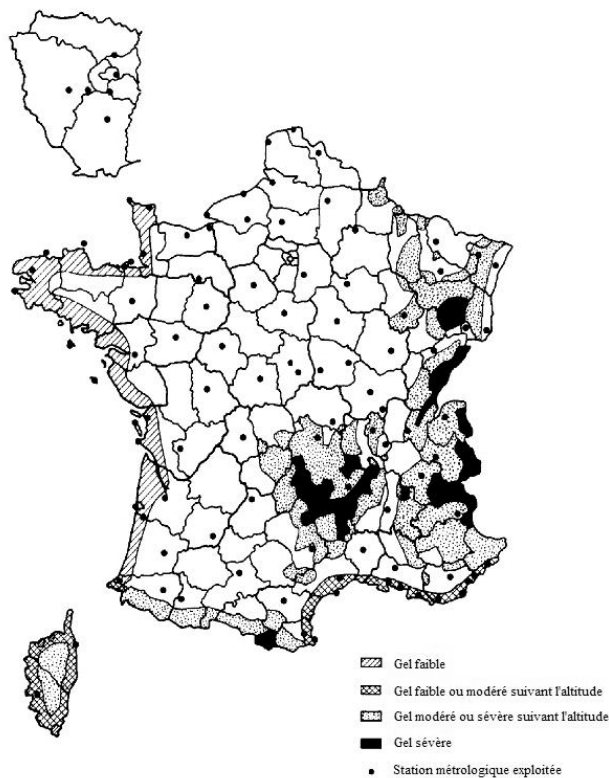


Figure 1.1: Carte des risques de gel en France. Source norme Afnor XP-P-18-305.

1.1.1 Les cycles de gel-dégel

L'endommagement de surface est augmenté par une température minimale basse (dans la gamme allant de 0°C à -20°C) et une durée de sollicitation longue [116, 77, 73]. Cet effet est plus sensible sur les bétons de résistance intermédiaire (résistance en compression de l'ordre de 50 MPa) que sur les BHP (résistance en compression supérieure à 70 MPa) et les bétons ordinaires (résistance en compression de 20 à 40 MPa) [84].

Le taux de descente en température ne semble pas avoir une importance majeure [116]. Cependant une légère augmentation de l'écaillage semble se produire pour de faibles taux de gel (Fagerlund et Struder cités par [77]).

1.1.2 Les sels de déverglage

Bien que l'endommagement de surface puisse se produire en l'absence de sels de déverglage²

² Sel (NaCl, MgCl₂, CaCl₂) additionné ou non de matériaux abrasifs, répandus sur les chaussées pour lutter contre le verglas.

[29, 77] (voir également le chapitre 10), il est admis qu'ils contribuent à son amplification. Les nombreuses recherches ayant porté sur la présence d'une solution saline en surface [137, 140, 116, 91] permettent d'affirmer que, quelque soit la nature chimique de l'antigel utilisé (CaCl_2 , NaCl , urée, ...), l'écaillage est plus important pour les faibles (2 à 5% en masse) que pour les fortes concentrations en sel. Ce pessimum est indépendant des caractéristiques du béton testé (rapport E/C, présence d'air entraîné, ...) [116, 91]. De plus, selon des études menées par Peterson en 1984 et Sellevold en 1988 (cités par [84]), la pénétration du sel au sein du matériau poreux sollicite une tendance à réduire son effet néfaste.

1.1.3 L'humidité relative de l'air

En pilotant l'état de saturation de la surface du matériau et l'avancement de la carbonatation (le phénomène de carbonatation est maximum pour une humidité relative avoisinant 70% [26]), l'humidité relative³ a un rôle double.

D'une part, la carbonatation a tendance, par la réduction de porosité qu'elle induit, à améliorer la résistance à l'écaillage des bétons [84, 133]. Pour illustrer cette tendance, Peterson (cité par [84]) a réalisé des essais sur des échantillons prélevés en milieu naturel sur lesquels il a observé une chute de la résistance à l'écaillage après sciage de la couche supérieure carbonatée.

D'autre part, au dessous d'un seuil de saturation la quantité de glace formée devient trop faible et aucun endommagement n'est observé [77]. Fagerlund [48] a mis en évidence l'existence théorique de ce degré critique de saturation par un calcul mécanique évaluant les tensions dans la matrice solide induite par le gel d'un pore partiellement saturé. De manière générale, l'endommagement au gel devient important à partir d'une humidité relative supérieure à 90% [77].

1.2 Les paramètres matériaux influents

1.2.1 Résistance mécanique

L'influence de la résistance en traction/compression vis à vis du comportement au gel des

³ Pourcentage de saturation de l'atmosphère en vapeur d'eau défini comme le rapport qui existe entre la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air et la quantité maximum de vapeur d'eau qui pourrait être comprise dans l'air à la même température et sous la même pression.

matériaux à matrice cimentaire n'est pas totalement établie. Selon [54] une forte résistance en traction permettrait de mieux résister au gel. Inversement, d'autres études [70, 59] ne montrent aucune corrélation entre les résistances mécaniques (notamment la résistance en traction) et la résistance au gel. Cette non corrélation est confirmée par une étude expérimentale [105] dans laquelle des bétons avec des fibres de fer (augmentant sensiblement la résistance en traction) et avec des fibres de carbone (ne la modifiant que très légèrement) présentent un comportement similaire à l'action du froid. Une résistance en traction d'au moins 2,5 MPa (ce qui équivaut à une résistance en compression de 35 MPa) est néanmoins usuellement recommandée [81].

1.2.2 Le réseau de bulles d'air et la teneur en air

Contrairement au phénomène de dégradation en masse, il n'est pas possible de déterminer une valeur critique du facteur d'espacement des vides d'air pour l'endommagement de surface [59, 118, 104]. En fait, l'interdépendance entre la teneur en air occlus et le facteur d'espacement du réseau de bulles d'air rend, selon Lindmark [84], impossible toute relation simple entre les caractéristiques du réseau de bulle d'air et la résistance à l'écaillage : même si l'ajout d'air entraîné semble améliorer, dans un premier temps, la résistance à l'écaillage, l'augmentation de la porosité ainsi créée, en favorisant les transports (de sels par exemple) au sein du réseau poreux et en permettant de retenir plus d'eau libre pour des conditions d'humidité identiques, peut avoir des conséquences néfastes [86].

Néanmoins, dans le cas des bétons traditionnels et intermédiaires, une réduction de l'écaillage est généralement observée pour un demi-espacement moyen entre un vide d'air et son plus proche voisin, notée \bar{L} , faible [11]. C'est pourquoi le guide "Recommandations pour la durabilité des bétons durcis soumis au gel" [81] préconise ainsi un demi-espacement moyen inférieur à 200 μm .

1.2.3 La taille des pores

La température de solidification de la solution interstitielle dépend principalement de la taille du pore dans lequel elle est confinée (pour plus d'explications à ce sujet, se reporter au chapitre 3). Ainsi, à volume poreux et température de sollicitation identiques, la quantité de glace formée, et par conséquent l'endommagement au gel, augmente avec la proportion de gros pores connectés entre eux [19, 59].

1.2.4 L'état de surface

L'écaillage est un phénomène local se produisant préférentiellement au voisinage des défauts de surface induits par les cavités et les granulats [116]. Une étude menée sur des bétons ordinaires, avec et sans entraîneur d'air, dont la surface testée a été sciée à 21 jours, à 7 jours ou moulée⁴ met en évidence une dépendance importante entre le type de surface testé et les résultats aux tests d'écaillage (cf. figure 1.2) [106]. Les bétons testés dans cette étude ont été gâchés avec un ciment de type CEM I, sans ajouts autre que de l'entraîneur d'air et avec les mêmes granulats. Le rapport liant sur granulat est maintenu constant à 0,22 (± 0.1). La série A représente un béton de rapport E/C = 0,4 sans entraîneur d'air et la série B un béton de rapport E/C = 0,5 avec entraîneur d'air.

Cette dépendance entre l'état de surface et les résultats aux tests d'écaillage est un obstacle majeur à la mise au point de méthodes expérimentales reproductibles visant à quantifier la durabilité hivernale d'une formulation de béton [105].

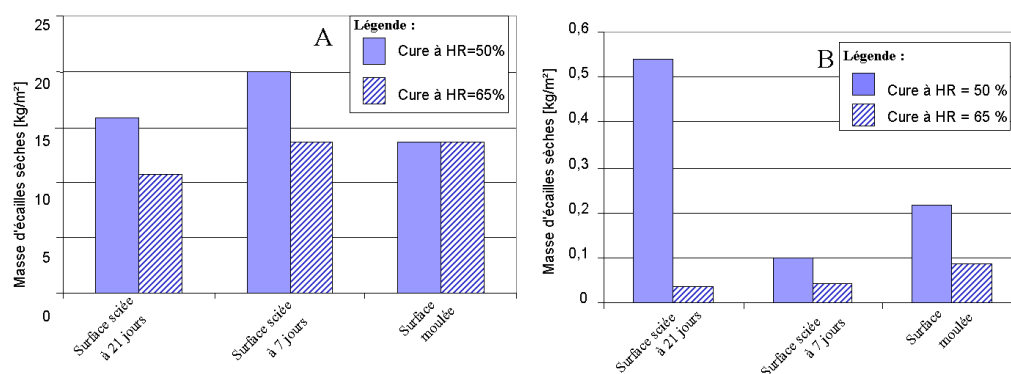


Figure 1.2: Masse d'écaillage récoltée au 56^{ième} cycle de gel-dégel en fonction de la surface testée et de la cure d'après [106].

1.3 Les principales théories d'endommagement au gel-dégel

Parallèlement aux études expérimentales, un bon nombre d'études théoriques visant à com-

⁴ Non sciée mais en contact avec la paroi inférieure du moule lors du gâchage

prendre la physique sous-jacente à l'endommagement par le froid ont été menées. Dans cette section, les principales théories relatives aux processus de dégradation communs à l'écaillage et à la microfissuration, puis celles spécifiques à l'endommagement de surface sont énumérées.

1.3.1 Processus de dégradation volumique

Théorie des pressions hydrauliques [107] : Dans une éprouvette de béton suffisamment saturée, l'augmentation de 9% du volume provenant de la transformation de l'eau en glace force l'eau non gelée à quitter les pores capillaires pour chercher un exutoire (bulle d'air par exemple). Ce mouvement d'eau engendre des pressions hydrauliques (déterminables par la loi de Darcy) tendant à détériorer le matériau. Cependant, même si cette théorie explique l'effet protecteur des agents entraîneur d'air (en réduisant la distance entre le pore gelé d'où part l'eau et la bulle d'air où elle se dirige) plusieurs données expérimentales tendent à la contredire :

- Un gonflement intervient lorsqu'un béton saturé avec du benzène⁵ est soumis à des cycles de gel-dégel [16]
- Rien dans ce modèle ne permet d'expliquer l'influence néfaste des sels fondants.

Théorie des pressions osmotiques [108] : La solution interstitielle d'un matériau cimentaire est ionisée. Lorsque la glace se forme, elle rejette les ions qu'elle comportait initialement augmentant ainsi localement la concentration de l'eau non gelée. Le gradient de concentration ionique crée alors un mouvement d'eau de la solution la plus diluée (les plus petits pores, non gelés) vers les sites de formation de glace⁶.

A ce mécanisme s'ajoute l'existence d'un gradient de potentiel chimique entre, d'une part, l'eau en équilibre avec la glace des gros pores atteints par le front de gel (μ_1), et, d'autre part, l'eau des plus petits pores (pores de gel)(μ_2). μ_2 étant supérieur à μ_1 , l'équilibre thermodynamique n'est rétabli que par migration de l'eau des pores de gel vers les sites de formation de gel. Ce deuxième mécanisme est appelé micro-cryosuccion dans la suite du mémoire.

Cette théorie permet d'expliquer l'effet néfaste des sels fondants par une augmentation du gra-

⁵ Fluide n'augmentant pas de volume en se solidifiant.

⁶ L'eau adsorbée remplissant les micro-canaux qui relient les pores entre eux a un comportement similaire à une membrane semi-perméable : elle empêche la diffusion d'espèces ioniques tout en permettant la mobilité des molécules d'eau [108], [113]. C'est donc les molécules d'eau des pores les plus dilués qui vont diffuser vers les pores ayant la plus forte concentration en ions (front de gel).

dient de concentration ionique ainsi que celui de la durée du gel. En revanche, elle ne permet pas d'expliquer l'effet pessimum de la concentration en sels.

Remarque : Alors que le gradient de concentration créera un transport diffusif des molécules d'eau (seul type de transport permettant de rétablir l'équilibre des concentrations), le gradient de potentiel chimique aura pour conséquence un écoulement fluide de l'ensemble de la solution interstitielle [113].

Théorie de Litvan [85], [87] : L'équilibre du matériau impose que l'humidité relative soit identique en tout point. Avec l'abaissement de la température, la pression de vapeur saturante de l'eau encore non gelée devient supérieure à celle de la glace formée. Les zones non gelées sont ainsi exposées à une humidité relative inférieure à celle des zones gelées. L'eau va donc s'évaporer et migrer vers le front de gel où elle condensera. Le phénomène décrit par Litvan correspond à la propagation d'une interface solide/vapeur à l'intérieur du réseau poreux.

Cette théorie est cependant contestée par de nombreux auteurs. En effet, un tel transport supposerait de très forts déséquilibres thermodynamiques dûs, par exemple, à un surrefroidissement intense ou à de très forts gradients thermiques [77].

Dilatations thermiques : Les granulats et la pâte de ciment n'ayant pas les mêmes coefficients de dilatation thermique, il pourrait se créer des concentrations de contraintes au voisinage des granulats venant alors détériorer localement le matériau. Cependant, cette hypothèse est contredite par [117]. En effet, alors que des cycles compris entre 4 et -18 °C ruinent les échantillons testés, des cycles similaires compris entre 5 et 27 °C n'ont aucune influence.

1.3.2 Processus de dégradation dus aux effets de bord

Choc thermique [112] : Ce mécanisme intervient lorsque les sels ne sont déposés qu'après formation de glace à la surface du béton. Dans ce cas, une baisse très rapide de la température à la surface du béton a lieu. En effet, la fonte de la glace sous l'action des sels s'accompagne d'une absorption de chaleur latente. Les contraintes thermiques ainsi générées seraient alors suffisantes pour conduire à un phénomène d'écaillage. Cependant cette théorie n'est confirmée ni par [104], ni par [77].

Gel par couches [112] : Des mesures de profil de concentration montrent que le maximum en sel est localisé à environ 1cm de la surface (car en surface, un phénomène de lessivage tend à diminuer cette concentration). Sous l'action du gel, la zone d'eau proche de la surface pourra alors geler tandis que l'eau de la couche située plus à l'intérieur peut rester non gelée. Une des causes de l'écaillage serait les contraintes dues aux déformations différentielles des couches.

Gel-dégel de surface [2] : Bien que la température extérieure soit inférieure à 0°C, le rayonnement solaire aurait tendance à faire fondre la glace en surface du matériau. Ainsi, alors que la surface serait soumise un grand nombre de cycles de gel-dégel (due à l'alternance jour/nuit par exemple), le coeur du matériau resterait dans un état gelé. En plus des dégradations de surfaces liées aux cycles répétés viendrait alors s'ajouter des contraintes dues aux changements alternés du front de gel.

Dégradation par rupture de la couche de saumure gelée au niveau de la surface soumise au gel [134, 135] : Dans la plupart des tests d'écaillage, une couche de solution saline est en contact avec la surface susceptible de s'écailler. Lors du gel de cette dernière, les dilatations thermiques différentielles entre cette couche et le support en béton vont engendrer des contraintes susceptibles de la faire fissurer. La propagation de cette fissuration sur la surface du béton favorisera ainsi le risque d'écaillage. Suivant cette théorie, l'effet pessimum de la concentration en sel s'explique de la manière suivante :

- Si la solution de saumure est trop diluée, la contrainte à la rupture de la couche gelée est plus élevée, et donc le risque de fissuration de la couche de saumure est plus faible,
- Si la solution de saumure est trop concentrée, sa solidification complète surviendra à des températures plus faibles, ce qui réduira l'effet de la dilatation thermique différentielle avec la surface du béton.

Bien que cette théorie soit plausible, elle ne permet pas d'expliquer le rôle joué par le réseau de bulle d'air ni la dégradation précoce des bétons à hautes performances comparée à celle des bétons à performances intermédiaires (cf. figure 1.3).

1.4 Etat des lieux sur la formulation d'un béton durable au

gel-dégel

Les études expérimentales et théoriques résumées dans la section précédente ont permis de mettre au point des recommandations sur la formulation d'un matériau cimentaire résistant aux cycles de gel-dégel. Mes travaux de thèse se limitant à l'échelle de la pâte de ciment, l'influence des granulats et des ajouts pouzzolaniques ne sera pas traitée⁷.

1.4.1 Le type de ciment

Remarque : Dans cette section, les symboles chimiques sont notés suivant la norme des cimentiers. Soit, $C=CaO$, $S=SiO_2$, $A=Al_2O_3$, $F=Fe_2O_3$, $H=H_2O$.

De nombreuses études [61, 96, 123] ont mis en évidence que les ciments avec de fortes teneurs en C_2S et en C_4AF résistent mieux au gel. Inversement, les ciments riches en C_3S et en C_3A présentent usuellement un endommagement précoce.

1.4.1.1 Influence de la teneur en C_2S et en C_3S

Bien que l'hydratation des C_2S et des C_3S produise les mêmes types d'hydrates (portlandite (CH) et C-S-H), trois différences majeures les distinguent : l'hydratation des C_2S est plus lente, produit moins de portlandite et forme des C-S-H plus denses.

Intéressons-nous au taux de portlandite formée. Des études menées notamment par Girodet [59] et Müller [96] montrent que lors d'un cycle de gel-dégel un phénomène de dissolution-précipitation de la portlandite intervient, fragilisant ainsi le matériau et favorisant les transports. De plus cette dernière cristallisant au niveau de l'interface pâte-granat, les déchaussements de granulat sont favorisés. Il est également important de mentionner que la portlandite induit une plus grande porosité que les C-S-H et, donc, réduit la résistance au gel.

De plus, l'hydratation relativement lente des C_2S est un avantage quant à la résistance au gel. En effet, considérons le cas où les cycles de gel-dégel ont lieu alors qu'un bon nombre de C_2S anhydres sont présent au sein du matériau. Leur hydratation permettra d'agir d'une part comme une "pompe à solution interstitielle", limitant ainsi les transports au sein du milieu poreux, et

⁷ Une description détaillée de l'influence des granulats et des ajouts pouzzolaniques sur la résistance aux cycles de gel-dégel est disponible dans le mémoire de thèse de C. Girodet [59] ainsi que dans les articles [60] et [61].

d'autre part comme un pansement, les hydrates fraîchement formés venant alors compenser les pertes de résistance mécanique dues à la fissuration.

1.4.1.2 Influence de la teneur en C_3A

Selon [123], une forte teneur en C_3A tendrait à améliorer légèrement la résistance au gel dans le cas des béton sans air entraîné et à la diminuer sensiblement dans le cas des bétons avec entraîneur d'air. L'effet néfaste du C_3A peut notamment s'expliquer par le grand nombre de molécules d'eau (32 au total) présentes dans l'ettringite formée lors de son hydratation.

1.4.1.3 Influence de la teneur en C_4AF

La résistance au gel tendrait à augmenter par substitution du C_3A par du C_4AF [59, 123]. Cette tendance se retrouve également dans d'autres domaines de la durabilité des matériaux cimentaires (comme les attaques sulfatiques par exemple). En fait, l'action bénéfique du C_4AF est souvent attribuée à trois causes majeures [127]:

- L'hydratation du C_4AF produit également des cristaux d'ettringite. Cependant ces derniers, contenant du fer, ont tendance à être moins expansifs et donc à engendrer moins de déformations (Older et Jawed cités par [127]);
- Selon une étude faite au MEB par Older et Jawed, l'ettringite ferreuse (celle produite par l'hydratation du C_4AF) se présente sous forme moins aciculaire⁸ que l'ettringite non-ferreuse. Cette tendance se traduit par une réduction de l'espace occupé par le cristal et de sa porosité.
- La cinétique d'hydratation du C_4AF est plus lente que celle du C_3A . Le même type de conclusion peut être faite que celle menée plus haut pour le C_2S .

1.4.1.4 Conclusion

Il convient d'utiliser des ciments à faible teneur en C_3A et C_3S , ce qui est le cas des ciment de type PM (PM=prise mer, se référer à la norme NF P 15-317 pour plus de renseignement). Il est également possible d'utiliser les ciment ES, conçus pour résister aux eaux sulfatées, notamment pour réduire l'effet des sels de déverglaçage [81].

1.4.2 La formulation

⁸ En forme d'aiguille

1.4.2.1 Rapport entre la masse d'eau et la masse de ciment (E/C)

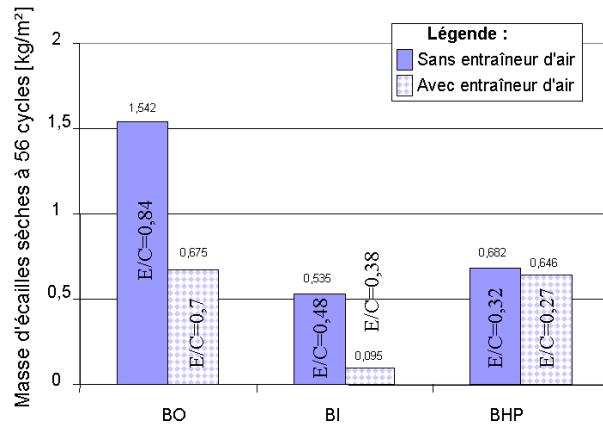


Figure 1.3: Masse d'écaillés récoltée au 56^{ième} cycle de gel-dégel en fonction du rapport E/C et de la présence d'un entraîneur d'air d'après [11].

Dans la gamme des bétons traditionnels et bétons intermédiaires (jusqu'à un E/C de 0,4 environ), plus le rapport E/C diminue, plus la résistance à l'action du froid augmente. Cette tendance semble logique car sa réduction induit une diminution du volume du réseau poreux et de la taille des pores tandis que la résistance mécanique augmente. Dans le cas des bétons hautes performances, aucune tendance majeure n'est observée vis à vis de l'endommagement de surface : la durabilité semble plus dépendre du type d'ajout (pouzzolanes, superplastifiants) que du rapport E/C [11]. L'évolution de la masse d'écaillés à 56 cycles en fonction du rapport E/C obtenue par [11] est reportée en figure 1.3. Les bétons utilisés pour cette étude ont été gâchés avec un ciment de type CEM I, sans ajout autre que de l'entraîneur d'air et avec les mêmes granulats. Le rapport liant sur granulat est maintenu constant à 0,12 ($\pm 0,001$) pour les bétons ordinaires (BO), 0,25 ($\pm 0,05$) pour les bétons intermédiaires (BI) et 0,3 ($\pm 0,05$) pour les bétons hautes performances (BHP). Remarquons que les bétons hautes performances de cette étude présentent une résistance au gel inférieure à celle des bétons intermédiaires. Une explication plausible de cette tendance est donnée au chapitre 11.

Notons qu'un rapport E/C inférieur à 0,45 est recommandé pour la formulation d'un béton durable face à l'action du gel [81].

1.4.2.2 Air entraîné

Comme cela a été mentionné au §1.2.2, étant donné que l'ajout d'entraîneur d'air joue à la fois sur le \bar{L} (demi-espacement moyen entre deux vides d'air consécutifs) et sur la teneur en air, il est difficile d'évaluer son influence. Il est cependant usuellement préconisé d'en utiliser pour les bétons ordinaires et intermédiaires. Les résultats d'une étude faite dans le cadre du programme BHP2000 sur la durabilité au gel des bétons [11] sont reportés en figure 1.3. Une explication plausible de ces résultats est donnée au chapitre 11.

1.4.3 La mise en place

1.4.3.1 Effet du transport

Les conditions de transport du matériau modifient ses propriétés mécaniques [123]. Une étude réalisée sur chantier [71] montre une grande variabilité de résistance au gel suivant le mode de transport (camion, brouette, pompage, grue). Cette variabilité est attribuée aux vibrations qui, durant le transport, sont susceptibles de libérer l'air entraîné.

1.4.3.2 Effet de l'huile de décoffrage, de la vibration et du compactage

En pilotant l'état de surface (§1.2.4), la mise œuvre (qualité du talochage, de la vibration, du compactage) est un paramètre important vis-à-vis de la résistance à l'écaillage [133, 106].

Pour illustrer cette tendance, mes activités d'enseignement m'ont mené à l'élaboration d'un dispositif, inspiré des normes ASTM C-672 et AFNOR XP-P18-420 simplifiées, permettant d'évaluer l'influence de l'huile de décoffrage et de la vibration⁹ :

Influence de l'huile de décoffrage : Pour cette étude, nous avons utilisé 6 bétons de ciment blanc CEM II de rapport E/C=0,6. L'écart relatif entre les mesures, Δ , correspond au rapport entre l'écart maximal¹⁰ et la valeur moyenne. La comparaison entre les échantillons huilés (indice *huile*) et ceux non huilés (indice \overline{huile}) est reportée au tableau 1.1 et en figure 1.4. Nous remarquons que l'utilisation d'huile de décoffrage, en perturbant l'hydratation des couches superficielles, augmente sensiblement l'écaillage. Une légère augmentation de la dispersion des résultats pour les échantillons huilés, pouvant s'expliquer par la difficulté à réaliser un huilage

⁹ Une description détaillée du dispositif et du protocole de mesure est reportée en annexe A.

¹⁰ Différence absolue entre la valeur moyenne et la valeur la plus éloignée de la valeur moyenne.

reproductif, est également observée. Cette tendance est déjà bien connue, c'est pourquoi les guides de recommandations préconisent généralement de n'appliquer qu'une couche très fine et homogène d'huile [81].

Influence du mode de vibration : Pour cette étude, nous avons utilisé 6 bétons de ciment gris CEM I de rapport $E/C=0,35$. La comparaison entre les échantillons vibrés sur table (indice *table*) ou avec une aiguille (indice *aiguille*) est reportée au tableau 1.2 et en figure 1.5. La vibration sur table, plus homogène et limitant l'augmentation de la porosité en surface, permet tout naturellement d'améliorer sensiblement la reproductibilité des mesures et la résistance à l'écaillage.

En conclusion, cette étude met clairement en évidence la dépendance de la qualité et de l'homogénéité de la surface testée sur les résultats aux tests d'écaillage d'une formulation de béton. Afin d'augmenter la reproductibilité de ces tests, il semblerait donc judicieux de ne pas huiler la surface destinée à être testée et d'utiliser une table vibrante lors de la mise en œuvre.

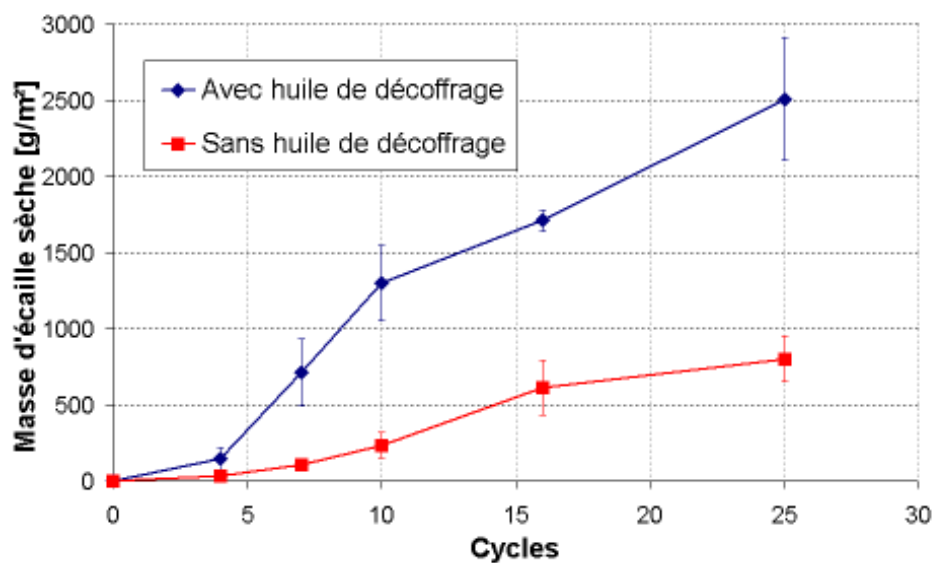


Figure 1.4: Influence du huilage sur la masse d'écailles sèches récoltées par unité de surface.

1.4.4 La cure et le conditionnement

La cure¹¹, en agissant sur les propriétés de surface, modifie le comportement d'un matériau

¹¹ Traitement consistant à maintenir le béton dans un état d'humidité contrôlée lors de son hydratation.

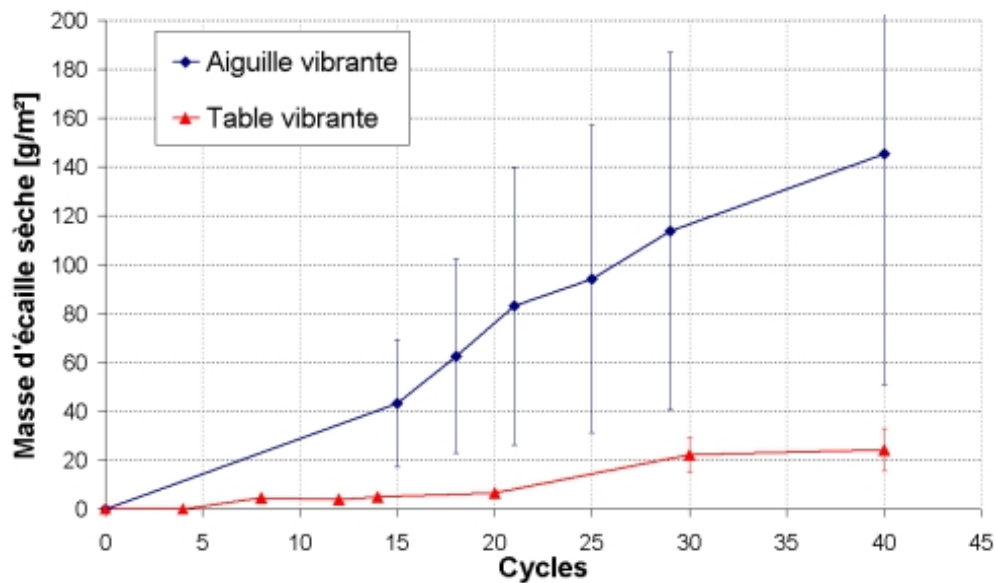


Figure 1.5: Influence du mode de vibration sur la masse d'écailles sèches récoltées par unité de surface.

cimentaire vis à vis de l'écailage. [133] met en évidence qu'un même matériau aura une résistance à l'écailage supérieure si sa cure est effectuée dans une ambiance HR65% que si elle est effectuée dans une ambiance HR50% (cf. figure 1.2). De même [105] montre qu'un séchage durant la période de cure réduit la résistance à l'écailage.

Les raisons les plus souvent citées pour expliquer l'influence de la cure du matériau sont la carbonatation (bénéfique vis à vis de la résistance au gel) et le retrait de dessiccation¹² (endommageant) [133].

1.5 Conclusion

Les recommandations sur la formulation d'un béton durable à l'écailage apparaissent floues et ne suffisent pas à certifier la pérennité hivernale d'un ouvrage. Ceci est principalement dû à la méconnaissance des paramètres clés menant conjointement à l'écailage et au gel interne. Dès lors, pour chaque formulation de béton de structures soumises à des conditions hivernales rudes, des tests de certification, coûteux et long (environ 3 mois de tests pour certifier un béton à l'écailage), simulant les sollicitations in-situ doivent être mis en place.

¹² Retrait engendré par les contraintes dues à l'évaporation de l'eau contenue dans le béton.

nb cycles	4	7	10	16	25
m_{huile} [g/m ²]	147	712	1300	1710	2510
Δ_{huile} [%]	51	31	19	4	16
$m_{\overline{huile}}$ [g/m ²]	34	104	237	616	803
$\Delta_{\overline{huile}}$ [%]	15	19	34	29	18

Tableau 1.1: Influence du huilage sur la masse d'écailles sèches par unité de surface et la reproductibilité des mesures.

nb cycles	8	12	15	18	20	25	30	40
$m_{aiguille}$ [kg/m ²]	*	*	43	63	83	94	114	145
$\Delta_{aiguille}$ [%]	*	*	60	63	68	67	64	65
m_{table} [kg/m ²]	5	5	5	*	7	*	22	24
Δ_{table} [%]	10	8	15	*	9	*	32	35

Tableau 1.2: Influence du mode de vibration sur la masse d'écailles sèches par unité de surface et sur la reproductibilité des mesures.

Chapitre 2

Définition du programme de recherche

2.1 Positionnement du sujet

Le chapitre précédent relate un nombre important d'études déjà réalisées pour comprendre qualitativement les mécanismes physico-chimiques à l'origine des détériorations par le gel. Ainsi, il apparaît que les détériorations peuvent être attribuées à l'action combinée de l'expansion volumique due à la solidification, au transport de l'eau non gelée au sein du réseau poreux et, dans le cas de l'écaillage, à l'action des sels de déverglaçage.

D'autre part, des programmes expérimentaux conséquents (BHP2000 par exemple) ont eu pour objectif de classer différentes formulations de matériaux suivant un risque de détérioration estimée par des tests macroscopiques. Cependant, ces tests sont longs (environ 3 mois), coûteux et assez peu représentatifs du comportement réel d'une structure en béton sur site, notamment en raison de la différence entre la sollicitation imposée lors des tests et la sollicitation réelle.

Afin de mettre au point des moyens de caractérisation menant à une prédiction plus précise de la tenue au gel-dégel d'un matériau à matrice cimentaire, il est nécessaire de mieux quantifier le rôle de chacun des mécanismes de dégradation sur la tenue au gel. Or, l'étude bibliographique du chapitre 1 montre clairement l'absence d'un modèle prédictif et quantitatif qui, basé sur la connaissance des mécanismes physico-chimiques, pourrait prédire la tenue mécanique au froid d'un échantillon de béton. En conséquence, l'étude qui est proposée dans ce mémoire, en s'inscrivant à la suite des travaux de Zuber [143, 142, 144] et de Coussy [31] sur le gel interne, a pour vocation de combler cette absence.

2.2 Objet et limitations des travaux de recherche

La compréhension du comportement au froid d'une structure cimentaire passe par la connaissance et la quantification à l'échelle macroscopique des mécanismes physiques ayant lieu à l'échelle du matériau. Ainsi, le premier travail est d'approfondir nos connaissances sur le comportement thermomécanique de l'eau (solide et liquide) et sur le changement de phase. Cette étude est une étape nécessaire à l'insertion des phénomènes physiques en milieu confiné dans

un modèle poromécanique macroscopique. La seconde mission est la quantification de l'état de gel du milieu poreux en fonction de sa température. Dans les matériaux cimentaires, cette relation est usuellement déterminée expérimentalement par calorimétrie basse température (basée sur la mesure du dégagement de chaleur lors du changement de phase). Cependant un tel dispositif ne permet de faire des tests que sur des échantillons de taille réduite (longueur caractéristique de l'ordre du millimètre) qui sont souvent concassés ou broyés. Il se pose alors des problèmes de représentativité des mesures pour des matériaux comme les mortiers ou bétons où les hétérogénéités sont importantes (diamètre des granulats pouvant aller jusqu'au centimètre). Afin de trouver une alternative à l'essai calorimétrique, nous nous sommes intéressés aux méthodes diélectriques, moins onéreuses et permettant de faire des tests sur des échantillons de plus grande taille.

En se basant sur les deux études précédentes, nous pourrions ainsi construire un modèle poromécanique simulant le comportement au gel-dégel d'un matériau cimentaire. Même s'il constitue un aspect important du problème d'endommagement de surface des matériaux cimentaires exposés au gel, nous avons délibérément choisi de ne pas traiter l'influence des sels de déverglaçage afin de mettre directement en relation les caractéristiques matériaux d'une formulation et sa tenue au gel. Dès lors, le modèle proposé aura pour vocation principale de permettre l'identification des paramètres matériaux pilotant l'endommagement superficiel des matériaux poreux soumis à l'action du froid.

Finalement, l'étude de l'endommagement du matériau après fissuration ne nous a pas semblé pertinent vis-à-vis des objectifs proposés, car son apparition s'accompagne généralement d'une chute de la résistance au gel. Par conséquent, nous avons limité l'étude aux comportements élastiques.

Seconde partie

Thermodynamique du changement de phase eau-glace en milieu poreux

Chapitre 3

L'eau en milieu confiné

3.1 Structure de l'eau

3.1.1 L'eau libre

La molécule d'eau est composée de deux atomes d'hydrogène reliés à un atome d'oxygène par une liaison covalente. L'angle H-O-H formé est de $104,52 \pm 0,05^\circ$ et la longueur O-H mesure $0,9572 \text{ \AA}$ (cf. figure 3.1). La forme coudée rend la molécule d'eau polaire. Le moment dipolaire est orienté suivant la bissectrice de l'angle H-O-H, dirigé vers les atomes d'hydrogène et vaut $6,186 \pm 0,001 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ [103].

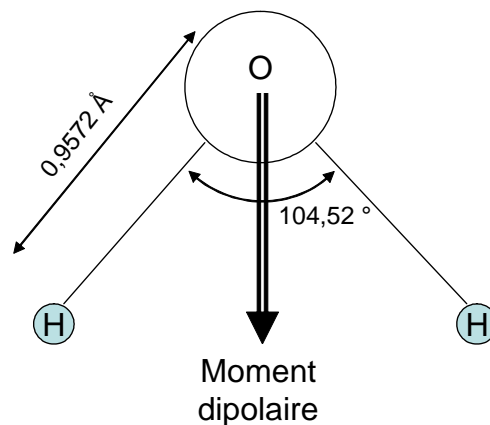


Figure 3.1: Représentation schématique d'une molécule d'eau [d'après [103]]

Les molécules d'eau sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène. Moins forte que la liaison covalente (6 kcal.mol^{-1} contre $110 \text{ kcal.mol}^{-1}$), elle se produit entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène (qui est déjà lié, par liaison covalente, à un autre atome d'oxygène). Ce type de liaison est rendu possible par la forte électronégativité de l'oxygène par rapport à l'hydrogène [19]. Chaque molécule d'eau peut lier ainsi chacun de ses hydrogènes à une molécule d'eau et peut se lier à deux hydrogènes provenant d'autres molécules d'eau.

Dans l'eau, la liaison hydrogène est en compétition avec l'agitation thermique (qui a tendance à dissocier les molécules d'eau). Lorsque l'eau est dans sa phase liquide, les liens entre les molécules se font et se défont sans cesse, créant continuellement des amas éphémères de

molécules (cf. figure 3.2).

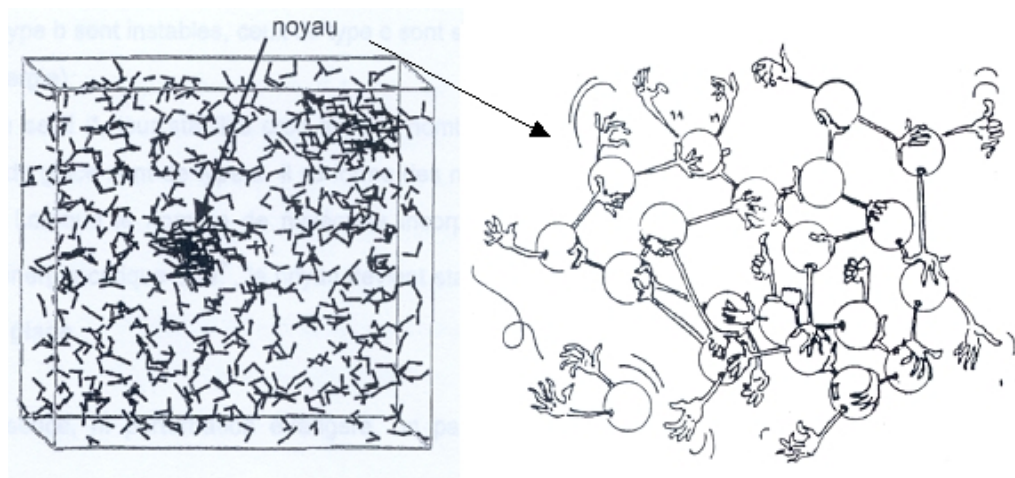


Figure 3.2: Représentation schématisée d'un noyau créé par les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau (tiré de [122]).

Lorsqu'elle est dans sa phase solide, nous pouvons considérer que chaque molécule d'eau est reliée par le biais d'une liaison hydrogène à 4 autres molécules d'eau suivant une maille hexagonale (glace Ih) (modèle de Pauling [103]). Sous des conditions de température et de pression particulières, généralement non atteintes dans les problèmes ayant trait au Génie Civil, la structure cristalline de la glace peut changer pour devenir cubique (Ic, VII, X), tétragonale (III, VI, VIII, IX, XII), monocristaline (V) ou rhomboédrale¹³ (II) (cf. figure 3.3).

La diminution de volume de 9% observée lors de la fusion de la glace peut s'expliquer par la longueur importante des liaisons hydrogène (2,946 Å, soit deux à trois fois plus que la liaison covalente). En effet, si l'agitation thermique n'est pas trop importante (soit pour une température inférieure à 4°C [126]), lorsque les liaisons hydrogène se rompent, les molécules qui étaient maintenues à distance peuvent se rapprocher. Il en résulte une augmentation globale de la densité.

3.1.2 Effet du confinement

Selon son confinement, les propriétés de l'eau changent. Dans un milieu poreux, nous pouvons distinguer trois tendances majeures [111].

¹³ Rhomboèdre : solide dont toutes les faces sont des losanges

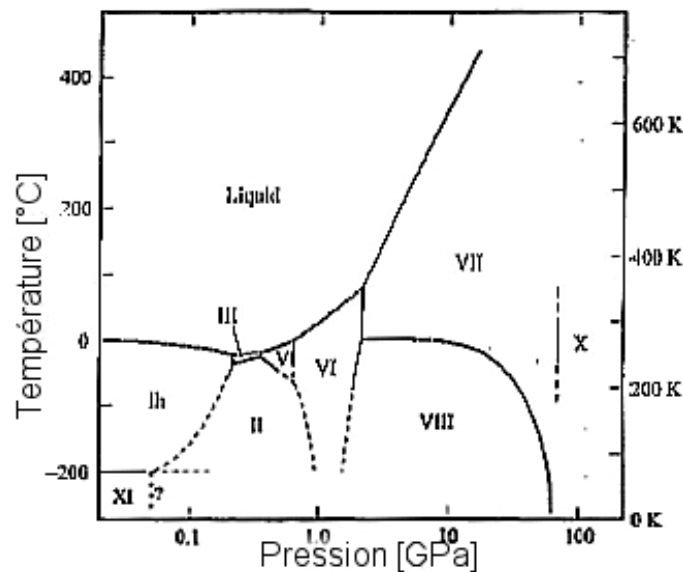


Figure 3.3: Phases stables du système eau-glace. (d'après [103])

Eau libre : Elle a les mêmes propriétés physiques que l'eau non confinée.

Eau adsorbée : Au sein de la matrice solide d'un matériau, des interactions se produisent entre l'eau et la matrice solide.

Si l'énergie d'interaction en jeu est faible (environ 5 kJ.mol^{-1}), la liaison est de type Van der Waals. C'est le cas de la physisorption où l'on observe une augmentation de la viscosité et de la densité et un abaissement de la température de solidification. Cependant, cette eau est gelable dans la gamme de température qui nous intéresse (entre -40°C et 0°C).

Si l'énergie d'interaction en jeu est forte (50 kJ.mol^{-1}), la liaison entre la molécule d'eau et le solide est de type covalente. C'est le cas de la chimisorption. L'eau chimisorbée ne gèle pas aux températures de sollicitation envisagées et son comportement est plus proche de celui de la glace que de celui de l'eau libre [94]. *Nous la considérerons donc comme partie intégrante de la matrice solide.*

Eau constitutive : C'est l'eau qui entre dans la composition interne du solide. Dans le béton, par exemple, l'eau constitutive est constituée de l'eau des hydrates. Cette eau ne gèle pas. Puisqu'elle ne subit pas de transformation de phase, *elle sera considérée comme faisant partie*

de la matrice solide.

3.2 Comportement thermodynamique de l'eau

3.2.1 Comportement mécanique

3.2.1.1 L'eau liquide

L'eau liquide sera assimilée à un fluide visqueux newtonien. Par conséquent sa loi de comportement est:

$$\underline{\underline{\sigma}}_l = -p_l \underline{\underline{1}} + 2\eta_l \underline{\underline{D}} \quad (3.1)$$

avec $\underline{\underline{\sigma}}_l$ le tenseur des contraintes de Cauchy de l'eau liquide et $\underline{\underline{D}}$ le tenseur des taux de déformation eulérien macroscopique défini par:

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} \left(\underline{\underline{grad}}(\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s) + \left(\underline{\underline{grad}}(\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s) \right)^T \right) \quad (3.2)$$

où $\underline{\mathcal{V}}_i$ est le vecteur vitesse de la phase i .

Nous allons cependant montrer que le terme $2\eta_l \underline{\underline{D}}$ est négligeable devant $-p_l \underline{\underline{1}}$. Pour cela introduisons $\underline{\underline{Z}}$, le vecteur coordonnée microscopique (à l'échelle du réseau poreux de longueur caractéristique l) et $\underline{\underline{X}}$ celui macroscopique (à l'échelle du matériau poreux de longueur caractéristique L). Nous avons:

$$L \gg l \quad (3.3a)$$

En considérant la vitesse d'eau nulle aux interfaces (condition d'adhérence), nous pouvons évaluer le gradient de la moyenne (i.e. $\underline{\underline{grad}}_X(\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s)$) et la moyenne des gradients (i.e. $\langle \underline{\underline{grad}}_Z(\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s) \rangle_{\Omega_l}$) [42] où $\langle \star \rangle_{\Omega_l} = \frac{1}{|\Omega_l|} \int_{\Omega_l} \star d\Omega_l$ représente la moyenne de \star sur Ω_l . Par conséquent, il est possible de définir $\underline{\underline{D}}$ comme la moyenne sur le volume fluide du tenseur des taux de déformation eulérien $\underline{\underline{d}}$. Soit

$$\underline{\underline{D}} = \langle \underline{\underline{d}} \rangle_{\Omega_l} = \frac{1}{2} \langle \underline{\underline{grad}}_Z(\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s) + \left(\underline{\underline{grad}}_Z(\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s) \right)^T \rangle_{\Omega_l} \quad (3.3b)$$

Le terme $\underline{\underline{grad}}_Z(\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s)$ correspond au gradient de vitesse relative à l'échelle microscopique. Son ordre de grandeur est $\frac{\mathcal{V}_l - \mathcal{V}_s}{l}$. L'ordre de grandeur de $2\eta_l \underline{\underline{D}}$ est donc:

$$\|2\eta_l \underline{\underline{D}}\| \equiv \eta_l \frac{\mathcal{V}_l - \mathcal{V}_s}{l} \quad (3.3c)$$

L'équation de Darcy définie en (8.13)-(8.14) peut se réécrire comme:

$$-\phi_l (\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s) = \frac{\kappa}{\eta_l} \underline{\text{grad}}_X(p_l) \quad (3.3d)$$

où $\underline{\text{grad}}_X(p_l)$ est le gradient de pression à l'échelle macroscopique tandis que ϕ_l représente le volume de liquide par unité de volume de milieu poreux et κ la perméabilité du milieu poreux. L'ordre de grandeur $\underline{\text{grad}}_X(p_l)$ est $\frac{p_l}{L}$ et celui de κ peut s'estimer, dans le cas de pores capillaires de longueur caractéristique l , par $\frac{l^2}{32}$ [43] :

$$|p_l| \equiv 32\eta_l L \frac{\phi_l (\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s)}{l^2} \quad (3.3e)$$

Finalement, le rapport entre (8.4.3) et (3.3e) donne:

$$\frac{||2\eta_l \underline{\underline{D}}||}{|p_l|} \equiv \frac{1}{\phi_l} \frac{l}{32L} \quad (3.3f)$$

Dans le cas du gel dans une pâte de ciment ordinaire, ϕ_l reste supérieur à 0,01 [77], l est de l'ordre de la dizaine de nanomètres et L est supérieur au millimètre [132], soit,

$$\frac{1}{\phi_l} \frac{l}{32L} \ll 1 \xrightarrow{(3.3f)} \frac{||2\eta_l \underline{\underline{D}}||}{|p_l|} \ll 1 \quad (3.3g)$$

Par conséquent, le terme $2\eta_l \underline{\underline{D}}$ peut être négligé devant $-p_l \underline{\underline{1}}$ et (3.1) se réécrit:

$$\underline{\underline{\sigma}}_l = -p_l \underline{\underline{1}} \quad (3.4)$$

3.2.1.2 La glace

Nous supposons que la glace est un solide élastique homogène isotrope soumis à un champ de contrainte hydrostatique¹⁴ immobile par rapport au squelette solide :

$$\underline{\underline{\sigma}}_c = -p_c \underline{\underline{1}} \quad (3.5)$$

3.2.1.3 Hypothèse de petites variations de masse volumique

L'hypothèse de petites transformations pour l'eau et la glace combinée à (3.4) et (3.5) conduit à une faible variation de masse volumique pour la glace et le liquide :

$$\left| \frac{\rho_i - \rho_i^0}{\rho_i^0} \right| \ll 1; \quad i = l, c \quad (3.6)$$

¹⁴ C'est une hypothèse forte, étant donnée que la glace est réputée être un solide anisotrope visqueux et fragile [88].

3.2.2 L'eau liquide et la glace en système fermé

Considérons dans un premier temps que le liquide ($i = l$) et la glace ($i = c$) n'échangent pas de matière avec l'extérieur (système fermé). Sous les hypothèses (3.4) et (3.5), leur état est alors déterminé par la donnée de deux variables indépendantes [79]. Prenons le volume massique ($\frac{1}{\rho_i}$) de variable conjuguée la pression (p_i), et l'entropie massique (s_i) de variable conjuguée la température (T). L'énergie interne massique (e_i) du fluide vérifie la relation différentielle :

$$de_i = -p_i d\left(\frac{1}{\rho_i}\right) + T ds_i \quad (3.7)$$

En prenant le volume massique et la température comme variables d'état indépendantes et en introduisant l'énergie libre massique $\psi_i = e_i - Ts_i$, cette relation peut également s'écrire :

$$d\psi_i = -p_i d\left(\frac{1}{\rho_i}\right) - s_i dT \quad (3.8)$$

Il peut également être plus pratique de raisonner sur la pression et la température. L'enthalpie libre massique $g_i = \psi_i + p_i (1/\rho_i)$, vérifie alors :

$$dg_i = \frac{1}{\rho_i} dp_i - s_i dT \quad (3.9)$$

Nous pouvons en déduire les équations d'état du liquide et de la glace, à savoir :

$$p_i = - \left. \frac{\partial e_i}{\partial \left(\frac{1}{\rho_i}\right)} \right|_{s_i} = - \left. \frac{\partial \psi_i}{\partial \left(\frac{1}{\rho_i}\right)} \right|_T \quad \text{et} \quad \frac{1}{\rho_i} = \left. \frac{\partial g_i}{\partial p_i} \right|_T \quad (3.10a)$$

$$s_i = - \left. \frac{\partial \psi_i}{\partial T} \right|_{\frac{1}{\rho_i}} = - \left. \frac{\partial g_i}{\partial T} \right|_{p_i} \quad \text{et} \quad T = \left. \frac{\partial e_i}{\partial s_i} \right|_{\frac{1}{\rho_i}} \quad (3.10b)$$

La dérivation de (3.10) combinée à la relation de Maxwell $\partial^2 g_i / \partial T \partial p_i = \partial^2 g_i / \partial p_i \partial T$, donne:

$$\frac{d\rho_i}{\rho_i} = \frac{1}{K_i} dp_i - \alpha_i dT \quad (3.11a)$$

$$ds_i = \frac{c_{p,i}}{T} dT - \alpha_i \frac{dp_i}{\rho_i} \quad (3.11b)$$

avec $K_i = -1/(\rho_i(\partial^2 g_i / \partial p_i^2))$ le module de compressibilité isotherme, $c_{p,i} = -T(\partial^2 g_i / \partial T^2)$ la capacité calorifique massique à pression constante et $\alpha_i = \rho_i(\partial^2 g_i / \partial T \partial p_i)$ le coefficient de dilatation volumique à pression constante.

3.2.3 Cas du système ouvert

Pour retrouver les formulations usuelles de la thermodynamique classique nous raisonnerons, dans cette section, sur l'énergie libre du système fluide considéré de volume V_i , notée $F_i = \rho_i \psi_i V_i$. Sous ces notations, (3.8) devient¹⁵ :

$$dF_i = -p_i dV_i - \mathcal{S}_i dT \quad (3.12)$$

où $\mathcal{S}_i = \rho_i s_i V_i$.

Notons que (3.12) ne s'applique qu'à un fluide dont le contenu matériel ne varie pas (système fermé). Considérons maintenant le cas d'un système ouvert où des échanges de matière entre les différentes phases et avec l'extérieur sont possibles. L'énergie libre associée à l'apport de la masse dm_i de la phase i se note $\mu_i dm_i$, μ_i étant le potentiel chimique de la phase i . Nous avons ainsi :

$$dF_i = -p_i dV_i - \mathcal{S}_i dT + \mu_i dm_i \quad (3.13)$$

Par la suite nous considérons que l'énergie libre associée à l'apport de la masse dm_i ne résulte que des forces de contact¹⁶. $\mu_i dm_i$ se décompose donc sous la forme [34] :

$$\mu_i dm_i = \psi_i dm_i + p_i \frac{dm_i}{\rho_i} \quad (3.14)$$

La contribution $\psi_i dm_i$ à $\mu_i dm_i$ représente la partie advective due à l'apport de matière nouvelle dm_i ayant l'énergie libre spécifique ψ_i . Le terme $\frac{dm_i}{\rho_i}$ est le volume à créer au sein du système ouvert pour y introduire la masse dm_i . La contribution $p_i \frac{dm_i}{\rho_i}$ représente donc le travail nécessaire à l'introduction de la masse dm_i . Nous remarquons ainsi que dans le cas particulier considéré, le potentiel chimique de la phase i s'identifie au potentiel de Gibbs ($g_i = \psi_i + p_i/\rho_i$), soit :

$$d\mu_i = dg_i = \frac{1}{\rho_i} dp_i - s_i dT \quad (3.15)$$

L'énergie libre associée à l'apport de la masse dm_i est donc $g_i dm_i$ et (3.13) se réécrit :

$$dF_i = -p_i dV_i - \mathcal{S}_i dT + g_i dm_i \quad (3.16)$$

qui permet de conclure que les arguments de F_i sont V_i , T et m_i et que les équations d'état

¹⁵ Le passage de (3.8) à (3.12) requiert la conservation de la masse de la phase i en système fermé.

¹⁶ Ce qui revient à supposer aucune réaction chimique entre les phases et à négliger les interactions à distance (telles les interactions électrostatiques).

sont :

$$p_i = -\frac{\partial F_i}{\partial V_i}; \mathcal{S}_i = -\frac{\partial F_i}{\partial T}; \mu_i = g_i = \frac{\partial F_i}{\partial m_i} \quad (3.17)$$

3.3 Température d'équilibre liquide-solide de l'eau

3.3.1 Hors milieu confiné

La condition de coexistence entre le liquide et la glace s'exprime par l'égalité de leur potentiel chimique, ce qui donne, conformément à (3.15) :

$$\frac{1}{\rho_l} dp_l - s_l dT = \frac{1}{\rho_c} dp_c - s_c dT \quad (3.18)$$

L'équilibre mécanique impose, dans le cas d'une interface liquide-glace plane, l'égalité entre p_l et p_c :

$$p_l = p_c = p \quad (3.19)$$

En négligeant le terme de chaleur latente de déformation dans (3.11), et en supposant $c_{p,i}$ constant, l'entropie des phases liquide et solide de l'eau devient :

$$ds_i \approx \frac{c_{p,i}}{T} dT \Rightarrow s_i = s_i^0 + c_{p,i} \ln \frac{T}{T_0}; i = l, c \quad (3.20)$$

La combinaison de (3.18), (3.19) et (3.20) donne ainsi, sous l'hypothèse de petites déformations de liquide et de glace, la forme différentielle du critère de coexistence liquide-solide de l'eau suivante :

$$\left(\frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} - 1 \right) dp = \left(\Sigma_f + \mathcal{C}_f \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) dT \quad (3.21)$$

avec $\rho_l^0 = 0,997 \text{ kg/L}$, $\rho_c^0 = 0,917 \text{ kg/L}$, $\Sigma_f = \rho_c^0 (s_l^0 - s_c^0) = 1,2 \text{ MPa/K}$ et $\mathcal{C}_f = \rho_c (c_{p,l} - c_{p,c}) = 2,14 \text{ MPa/K}$ [20]. Le critère de coexistence des phases liquide et solide de l'eau dans plan (T, p) reporté en figure 3.4 s'obtient par l'intégration de (3.21) en prenant comme condition initiale $T_0 = 273.15 \text{ K} \Rightarrow p_{c0} = 0$ et $p_{l0} = 0$ (pression atmosphérique) :

$$\left(1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \right) p = \Sigma_f (T_0 - T) + \mathcal{C}_f \left((T - T_0) + T \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) \right) \quad (3.22)$$

A la différence des autres substances, la température de changement de phase liquide-glace diminue avec la pression [103]. Ce phénomène est une conséquence de l'augmentation volumique de 9% qui rend le facteur $(1 - \rho_c^0/\rho_l^0)$ positif dans (3.22). La solidification de l'eau est un phénomène exothermique (soit $s_l - s_c > 0$). La chaleur dégagée à 0°C est environ 357 J/g [20].

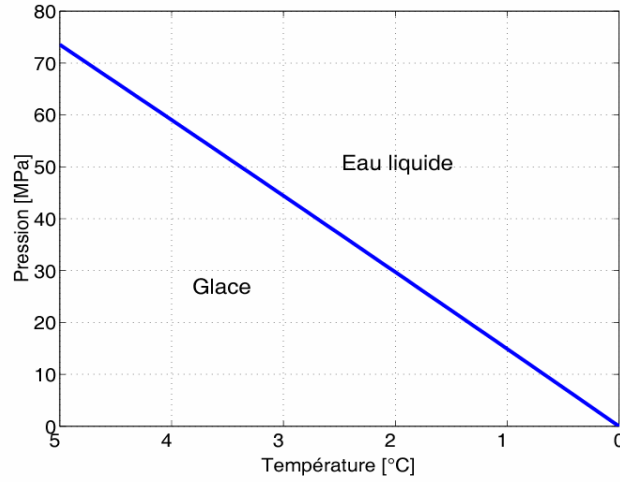


Figure 3.4: Critère de coexistence des phases liquide et solide de l'eau en milieu non confiné dans le plan (T, p) .

3.3.2 En milieu poreux

3.3.2.1 La couche d'eau non gelable

De nombreuses études s'accordent pour dire qu'en raison de leurs interactions avec la paroi des pores, les molécules d'eau au voisinage direct de celle-ci sont liées et ne peuvent pas geler [20, 28, 49]. L'épaisseur de cette couche d'eau gelée, notée e , est néanmoins difficilement quantifiable. Dans la suite du mémoire, nous prendrons la relation empirique proposée par [49] afin d'estimer la variation de e avec la température :

$$e = 19,7 \sqrt[3]{\frac{1}{T_0 - T}} [\text{\AA}] \quad (3.23)$$

Nous avons choisi cette relation car elle permet une bonne adéquation entre les tests de gel-dégel et ceux de sorption-désorption. Ce point sera discuté plus en détail en partie III.

3.3.2.2 Influence du confinement sur la température d'équilibre

Nous supposons qu'il n'y a aucun phénomène de métastabilité et que l'abaissement de la température de solidification est exclusivement due au confinement. Dans le cas où les pressions de liquide et de cristal sont différentes, l'intégration de (3.18) donne :

$$\left(1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0}\right) p_l + (p_c - p_l) = \Sigma_f (T_0 - T) + \mathcal{C}_f \left((T - T_0) + T \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) \right) \quad (3.24)$$

La pression capillaire (p_{cap}), toujours positive, est la chute de pression à la traversée de l'interface entre les deux phases, de la non mouillante (glace) vers la mouillante (liquide) :

$$p_{cap} = p_c - p_l \quad (3.25)$$

Suivant cette notation, et sous l'hypothèse d'une interface liquide-glace, soit sphérique, soit cylindrique, l'équilibre mécanique de l'interface s'exprime par le biais de la loi de Young-Laplace sous la forme :

$$\begin{aligned} p_{cap} &= \frac{2 \bar{\gamma}_{lc}}{R_p - e} \text{ pour une interface sphérique;} \\ p_{cap} &= \frac{\bar{\gamma}_{lc}}{R_p - e} \text{ pour une interface cylindrique} \end{aligned} \quad (3.26)$$

où $\bar{\gamma}_{lc}$ correspond à la tension de surface apparente de l'interface eau-glace, mesurable à l'échelle macroscopique tandis que $R_p - e$ est le rayon de courbure de l'interface, R_p s'identifiant au rayon du pore dans lequel le liquide et la glace sont confinés.

Dans le reste du mémoire, nous évaluerons $\bar{\gamma}_{lc}$ avec la relation proposée par Matala d'après des mesures de calorimétrie [Matala (1995), cité par [144]] :

$$\bar{\gamma}_{lc} = 36 + 0,25 (T - T_0) \text{ [mN/m]} \quad (3.27)$$

La combinaison de (3.24) et (3.26) donne finalement le critère de coexistence des phases liquide et solide de l'eau en fonction du confinement, de la pression de liquide et de la température dans le cas d'une interface sphérique liquide-solide :

$$\left(1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0}\right) p_l + \frac{2 \bar{\gamma}_{lc}}{R_p - e} = \Sigma_f (T_0 - T) + \mathcal{C}_f \left((T - T_0) + T \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) \right) \quad (3.28)$$

Dans le cas d'un fort confinement (dizaine de nanomètres), le terme $(1 - \rho_c^0/\rho_l^0) p_l \approx 0,08 p_l$ reste largement inférieur devant $2 \bar{\gamma}_{lc}/(R_p - e) \approx 8 \text{ MPa}$, jusqu'à des pressions de liquide d'une centaine de MPa. Celles-ci seraient irréalistes dans notre étude car elles pulvériseraient le milieu poreux (la limite en traction des matériaux cimentaires est généralement inférieure à la dizaine MPa). Nous poserons ainsi :

$$\frac{2 \bar{\gamma}_{lc}}{R_p - e} = \Sigma_f (T_0 - T) + \mathcal{C}_f \left((T - T_0) + T \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) \right) \quad (3.29)$$

Ainsi, l'équilibre chimique entre le liquide et la glace à une température donnée impose à la

pression capillaire de suivre la relation :

$$p_{cap} = \Sigma_f (T_0 - T) + C_f \left((T - T_0) + T \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) \right) \quad (3.30)$$

Dans le cas où la variation de température reste faible devant T_0 (i.e. $(T - T_0)/T_0 \ll 1$), (3.30) se developpe en :

$$p_{cap} = \Sigma_f (T_0 - T) - C_f \frac{(T_0 - T)^2}{2T_0} \quad (3.31)$$

faisant apparaitre l'expression au premier ordre de la pression capillaire, $\Sigma_f (T_0 - T)$, suivie de l'effet de second ordre, $C_f \frac{(T_0 - T)^2}{2T_0}$. Comme reporté en figure 3.5, ce dernier est non négligeable pour des variations de température supérieures à la dizaine de degrés Kelvin. De plus, l'utilisation de l'expression au second ordre de p_{cap} apparait suffisante dans la gamme de température retenue (erreur relative de l'ordre du % entre (3.30) et (3.31) à -40°C).

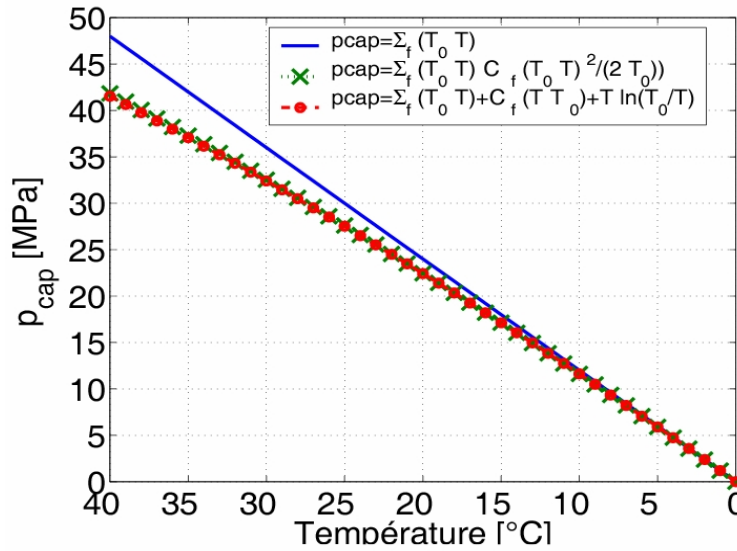


Figure 3.5: Comparaison de l'expression au premier ordre, au second ordre et exacte de l'évolution de la pression capillaire avec la température.

Le critère de coexistence des phases liquide et solide de l'eau dans le diagramme (T, R_p) est reporté en figure 3.6.

3.3.3 Cas des solutions aqueuses

Auteur (19xx)	Matala (95)	Brun et al. (77)	Hesstvedt (64)	Defay et al. (63)
$\bar{\gamma}_{lc}$ [mN/m]	36+0,25 θ	40,9+0,39 θ	30,5+0,28 θ	23,8+0,1 θ

Tableau 3.1: Tension superficielle eau-glace en fonction de la température avec $\theta = T - T_0$. Les valeurs sont tirées de [142] et [20]

3.3.3.1 Hors milieu confiné

Nous limiterons notre étude aux solutions idéales, dont l'un des composants du mélange, appelé le solvant, est prépondérant par rapport aux autres composants, les solutés. Dans ce cas, les effets énergétiques dus aux interactions entre les molécules sont négligés et le seul effet de la présence des ions résulte en un effet d'accroissement d'entropie. En effet, les ions en solution vont introduire du désordre en s'interposant entre les molécules d'eau. Une des conséquences de ce désordre est l'abaissement de la température de solidification. D'un point de vue thermodynamique, le potentiel chimique massique (μ_i) d'une solution idéale relativement au composant i vérifie :

$$\mu_i = \mu_i^*(p_i, T) + \frac{RT}{M_i} \ln(x_i) \quad (3.32)$$

où μ_i^* est le potentiel chimique du composant i qui serait pure, R la constante des gaz parfaits, T la température, M_i la masse molaire du composant i , et x_i sa fraction molaire. L'hypothèse de solution idéale nous permet alors d'écrire :

$$\ln(x_l) = \ln \left(1 - \sum_{i, i \neq l} x_i \right) \approx - \sum_{i, i \neq l} x_i \quad (3.33)$$

où x_l représente la fraction molaire du solvant tandis que $\sum_{i, i \neq l} x_i$ est la somme des fractions molaires des autres constituants. Définissons finalement la somme des molalités¹⁷ de l'ensemble des ions en solution, notée m^* et telle que :

$$m^* = M_l \sum_{i, i \neq l} x_i \quad (3.34)$$

La combinaison de (3.32), (3.33) et (3.34) permet ainsi d'écrire le potentiel chimique du solvant sous la forme :

$$\mu_l = \mu_l^*(p_i, T) - RTm^* \quad (3.35)$$

Nous supposons que la glace repousse les espèces ioniques lorsqu'elle se forme [23]. Ainsi,

¹⁷ Nombre de moles de soluté contenu dans 1 kg de solvant. Soit, en notant n^* le nombre de moles, V_l le volume d'eau (en m³) et ρ_l la masse volumique de l'eau (en kg/m³), $m^* = n^* / (\rho_l V_l)$.

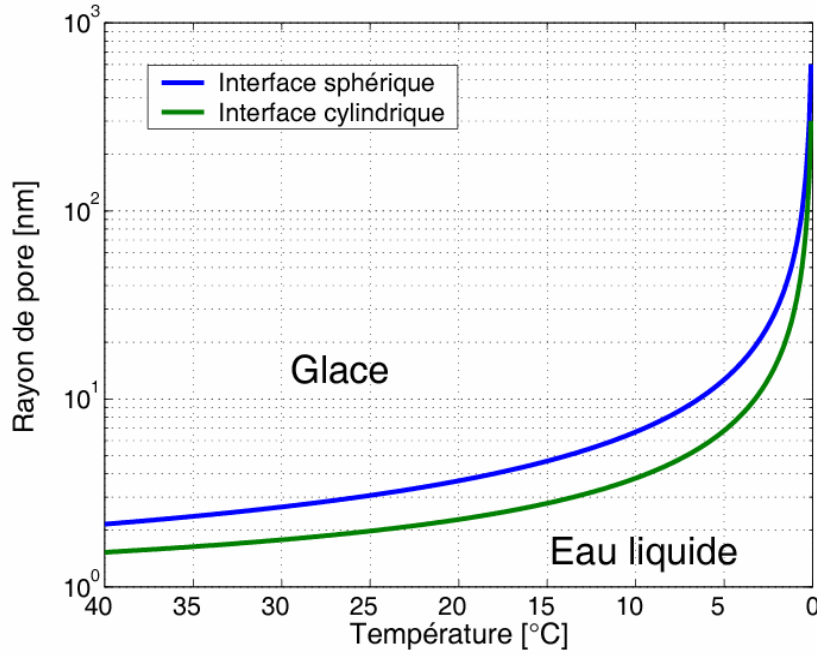


Figure 3.6: Le critère de coexistence des phases liquide et solide de l'eau dans le diagramme (T, R_p) pour des interfaces solide-liquide sphérique ou cylindrique.

$\mu_c = \mu_c^*$ et l'égalité des potentiels chimiques entre la glace et la solution ionisée donne :

$$\mu_l^* - R T m^* = \mu_c^* \quad (3.36)$$

En l'absence de réaction chimique et en négligeant les interactions entre les phases en présence, nous avons vu précédemment que μ_i^* est égal à l'enthalpie libre massique standard de la phase i ($i = l$ ou c). Soit :

$$\mu_i^* = g_i^* = h_i^* - T_0 s_i^* \quad (3.37)$$

où h_i^* représente l'enthalpie massique standard.

Soit, sous les notations $s_l^*(T_0) - s_c^*(T_0) = \Sigma_f$ et $h_l^*(T_0) - h_c^*(T_0) = T_0 (s_l^*(T_0) - s_c^*(T_0)) = T_0 \Sigma_f$, la combinaison de (3.36) et (3.37) permet d'obtenir la loi de Raoult pour l'abaissement cryoscopique des solutions diluées [79] :

$$T_0 - T = \Delta T = \frac{R T_0}{\Sigma_f} m^* = K m^* \quad (3.38)$$

avec $K = R T_0 / \Sigma_f$ la constante cryoscopique du solvant (Arnaud (1998), cité par [142]). Pour l'eau $K = 1,86 \text{ K.kg/mol}$.

Le critère de coexistence des phases liquide et solide d'une solution interstitielle de ciment dans le plan (T, m^*) est reporté en figure 3.7. L'ordre de grandeur de la molalité totale de la solution interstitielle des matériaux cimentaires est estimée à 1 mol/kg [13]. Pour une telle valeur, l'hypothèse des solutions idéales est validée et la loi de Raoult est suffisante pour prédire l'abaissement cryoscopique avec une assez bonne précision (des écarts significatifs entre la loi de Raoult et des lois plus complexes (Hamer et Wu (1972), Mironenko et al. (1997) cités par [142]) interviennent à partir d'une molalité de 2 mol/kg).

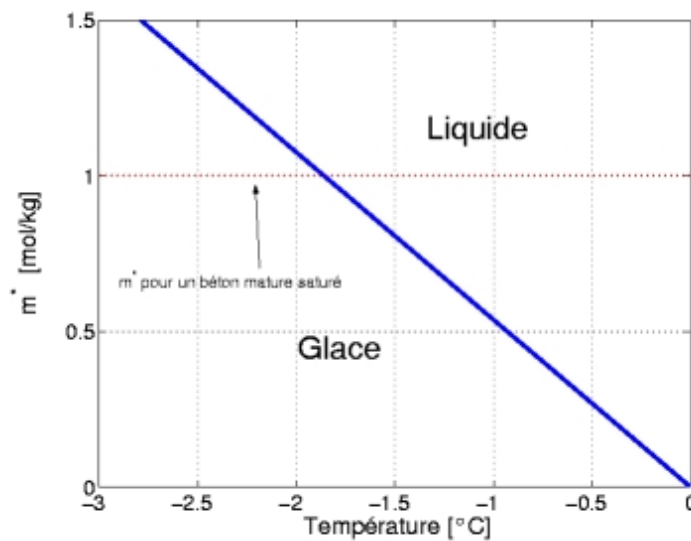


Figure 3.7: Critère de coexistence des phases liquide et solide d'une solution diluée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le plan (T, p) .

3.3.3.2 En milieu confiné

La température de changement de phase en milieu poreux est inversement proportionnelle au confinement. Par conséquent, l'eau confinée dans les gros pores a tendance à geler à des températures plus élevées entraînant ainsi une augmentation de la concentration en ions de la solution restée liquide. La molalité n'est donc pas constante lors d'un cycle de gel-dégel mais augmente avec la proportion volumique de glace formée (S_c , définie plus en détail au chapitre 4) :

$$m^* = \frac{m_0^*}{1 - S_c} \quad (3.39)$$

avec m_0^* la molalité initiale (pour $S_c = 0$). Conformément à (3.15) et (3.39), la différentiation

de (3.36) sous les hypothèses (3.6) et $(1 - \rho_c^0/\rho_l^0) \ll 1$ donne :

$$\frac{1}{\rho_c} dp_c - s_c dT = \frac{1}{\rho_l} dp_l - s_l dT - R m^* dT - RT dm^* \quad (40a)$$

$$\Rightarrow d(p_c - p_l) + \rho_c^0 RT m_0^* \frac{dS_c}{(1 - S_c)^2} = \rho_c^0 \left(s_c - s_l - \frac{R m_0^*}{1 - S_c} \right) dT \quad (40b)$$

Dans le cas des matériaux cimentaires, $R m_0^*$ et $s_c - s_l$ sont respectivement de l'ordre de 10^{-2} J/(gK) et 1 J/(gK). Ce qui implique que pour des S_c inférieurs à 0,9¹⁸, le terme $R m_0^*/S_l$ est négligeable devant $s_c - s_l$. Dans ces conditions, (3.40b) devient :

$$d(p_c - p_l) + \rho_c^0 RT m_0^* \frac{dS_c}{(1 - S_c)^2} = \rho_c^0 (s_c - s_l) dT \quad (3.41)$$

L'influence du terme $\rho_c^0 RT m_0^* \frac{dS_c}{(1 - S_c)^2}$ sur l'évolution de la pression capillaire lors du gel d'un matériau cimentaire est reporté en figure 3.8. Pour ce calcul, la relation entre S_c et T est estimée expérimentalement sur une pâte de ciment de rapport E/C=0,4 suivant la méthode décrite en partie III.

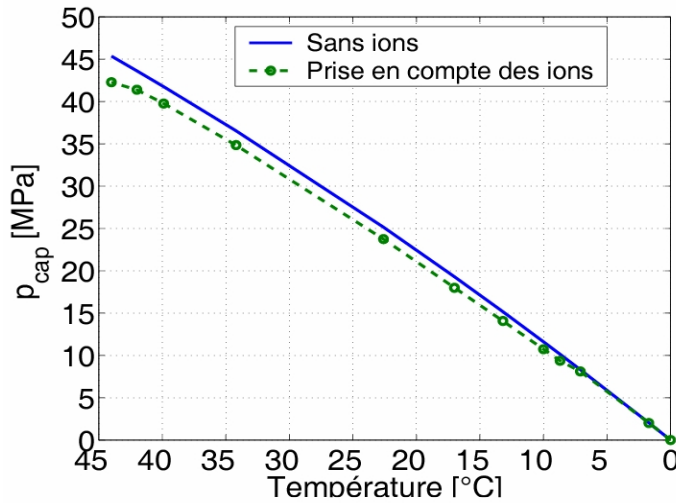


Figure 3.8: Influence de la présence des ions en solution sur l'évolution de la pression capillaire avec la température.

Nous pouvons ainsi voir que l'effet des ions sur l'évolution de la pression capillaire avec la température reste limitée dans le cadre de notre étude. Cependant, l'écart relatif entre les valeurs de p_{cap} avec et sans ions étant de l'ordre de 10% à -45°C, cet effet doit être pris en compte en

¹⁸ Ce qui est toujours le cas pour les matériaux cimentaires soumis à des températures supérieures à -40°C.

vue d'une étude précise sur le changement de phase en milieu poreux.

3.3.4 Conclusion

Dans un milieu poreux, le changement de phase n'est pas homogène dans tout le volume et se produit à des températures plus ou moins faible en fonction du confinement et de la concentration en ions de la solution interstitielle. Soit en prenant comme état de référence $S_c = 0$, $T = T_f$ et $p_{cap} = 0$, la combinaison de (3.26), (3.38) et (3.41) conduit ainsi à la relation générale reliant la température de coexistence liquide-glace, la courbure de l'interface eau-glace et la molalité :

$$\bar{\gamma}_{lc} \mathfrak{C}_{lc} + \int_{S_c} \rho_c^0 R T m_0^* \frac{dS_c}{(1 - S_c)^2} = \Sigma_f (T_f - T) - \mathcal{C}_f \frac{(T_f - T)^2}{2T_f} \quad (3.42)$$

avec $T_f = T_0 - K m^*$

$$\mathfrak{C}_{lc} = \frac{2}{R_p - e} \text{ pour une interface sphérique}$$

et

$$\mathfrak{C}_{lc} = \frac{1}{R_p - e} \text{ pour une interface cylindrique}$$

Chapitre 4

Degré de saturation en glace et température

L'enjeu de cette partie est l'étude thermodynamique du changement de phase en milieu poreux. Nous appellerons **milieu poreux** l'ensemble continu constitué de la superposition des trois milieux continus squelette solide, eau (ionisée ou non) et glace. Son **espace poreux** connecté est uniquement saturé par l'eau sous ses formes solide (**cristal de glace** indicé c) et **liquide** (indicé l). On désigne par ϕ sa porosité actuelle par unité de volume initial de milieu poreux Ω_0 ($\Omega_p = \phi \Omega_0$ est le volume actuel de l'espace poreux) :

$$\phi = \frac{\Omega_p}{\Omega_0} \quad (4.1)$$

De même, ϕ_l et ϕ_c désignent les porosités partielles d'eau et de glace contenues dans $\phi \Omega_0$:

$$\phi_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_0} \text{ \& } \phi = \phi_l + \phi_c \quad (4.2)$$

où Ω_i représente le volume actuel occupé par la phase $i = l$ ou c .

Enfin, cette étude s'appuie sur le postulat de l'état local en temps et en espace, qui s'énonce [30] :

Le postulat de l'état local en temps : L'état thermodynamique d'un système homogène en évolution est caractérisé par le même jeu de variables d'état qu'à l'équilibre, indépendamment des vitesses d'évolution de ces variables. Pour une évolution réversible, les équations d'état sont suffisantes. Cependant, dans le cas d'évolutions irréversibles, il faudra ajouter aux équations d'état un ensemble de lois complémentaires lesquelles pourront dépendre des vitesses d'évolution des variables d'état.

Le postulat de l'état local en espace : Considérons un volume quelconque Ω constitué d'un ensemble de volumes élémentaires juxtaposés $d\Omega$ échangeant entre eux du travail et de la chaleur. L'état thermodynamique de Ω est égal à la somme des états thermodynamiques des volumes élémentaires $d\Omega$.

4.1 Définition du degré de saturation

Le degré de saturation d'une phase i peut être défini par le rapport entre le volume qu'elle occupe et le volume poreux total actuel. Cependant cette définition eulérienne¹⁹ n'est pas compatible avec la description lagrangienne²⁰ retenue dans le cadre de notre étude. Afin de bâtir une théorie cohérente, nous ferons appel au degré de saturation faisant référence au volume poreux initial (Ω_p^0) défini dans [31], basé sur la distinction des deux causes menant à la variation de porosité partielle d'une phase i :

- (1) Le changement de phase à volume de pore constant.
- (2) La déformation du pore à masse de liquide et de glace constantes.

Pour illustrer ces deux phénomènes, considérons le cas simplifié du gel de l'eau du pore schématisé en figure 4.1. Si la matrice était infiniment rigide, le volume de glace se formant dans le pore serait Ω_c^* . En se déformant, dans le cas d'une expansion du pore, la glace peut occuper plus de place. Notons $\delta\Omega_c$ ce volume additionnel. Le volume total de glace formé est ainsi la somme algébrique de Ω_c^* et $\delta\Omega_c$. Soit, en notant $\phi_0 = \Omega_p^0/\Omega_0$ la porosité initiale, ϕ_c s'exprime comme :

$$\phi_c = \frac{\Omega_c}{\Omega_0} = \frac{\Omega_c^*}{\Omega_p^0} \phi_0 + \frac{\delta\Omega_c}{\Omega_0} \quad (4.3)$$

où le terme Ω_c^*/Ω_p^0 de (4.3) s'identifie naturellement au degré de saturation lagrangien :

$$S_c = \frac{\Omega_c^*}{\Omega_p^0} \quad (4.4)$$

tandis que le terme $\delta\Omega_c/\Omega_0$, que nous noterons φ_c , correspond à la déformation lagrangienne de l'espace poreux occupé par la glace :

$$\varphi_c = \delta\Omega_c/\Omega_0 \quad (4.5)$$

La généralisation de ce raisonnement à une phase quelconque i donne l'expression de la porosité partielle en fonction de la saturation et de la variation de porosité partielle de i :

$$\phi_i = \phi_0 S_i + \varphi_i ; i = l \text{ ou } c \quad (4.6)$$

Nous vérifions bien que pour un espace poreux restant saturé par les phases liquide et solide

¹⁹ Faisant référence à l'état actuel.

²⁰ Faisant référence à l'état initial.

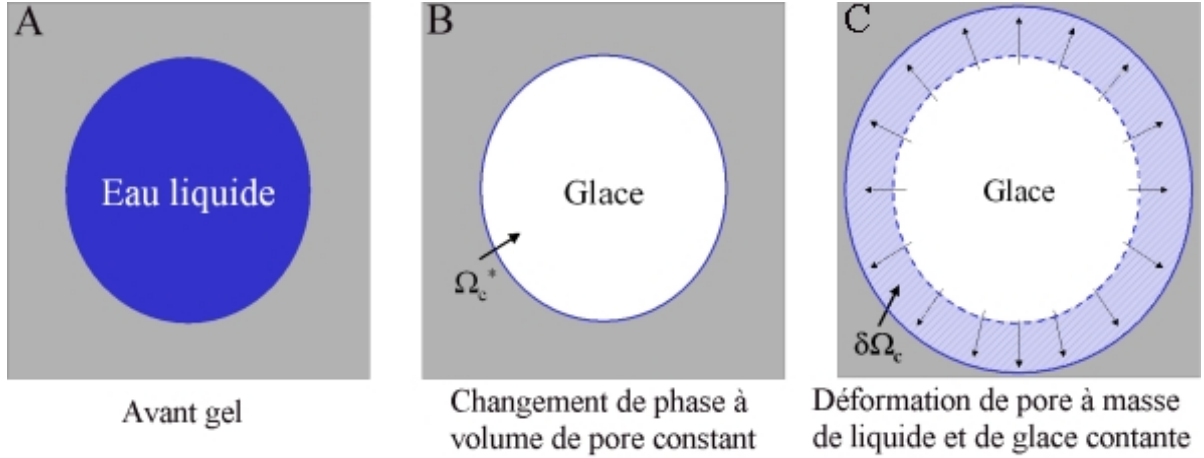


Figure 4.1: Schéma explicatif du concept de séparation entre le changement de phase à volume de pore constant et la déformation du pore à masse d'eau et de glace constantes.

de l'eau, $S_l + S_c$ reste égal à 1 quelque soit l'état de déformation du milieu poreux; et que, conformément à (4.2) et (4.6), la porosité totale s'exprime comme la somme de la porosité initiale et des déformations de porosités partielles :

$$\phi = \phi_l + \phi_c = \phi_0 + \varphi_l + \varphi_c \quad (4.7)$$

Remarque : Dans la pratique, le degré de saturation est estimé par le rapport entre le volume d'eau resté liquide (ou de glace formé) à l'instant t (mesurable par calorimétrie basse température, RMN, essai diélectrique) et le volume poreux initial (mesurable par porosité à l'eau, porosité mercure,...). Par conséquent, les degrés de saturation mesurés en eau (\bar{S}_l) et en glace (\bar{S}_c) sont tels que:

$$\bar{S}_l = \frac{\Omega_l}{\Omega_p^0} \text{ \& } \bar{S}_c = \frac{\Omega_c}{\Omega_p^0} \quad (4.8)$$

Ces grandeurs mesurées, dont la somme $\bar{S}_l + \bar{S}_c$ est différente de 1, ne sont pas rigoureusement identifiables au degré de saturation lagrangien²¹. Cependant, dans le cas de matériaux poreux consolidés sous l'hypothèse des petites variations de porosité nous pourrions négliger l'écart entre les degrés de saturation mesuré et lagrangien.

4.2 Thermodynamique du changement de phase en milieu poreux

²¹ $\bar{S}_l + \bar{S}_c = \frac{\phi}{\phi_0} \neq 1$

4.2.1 Bilan énergétique des interfaces

Dans cette partie, le milieu poreux ainsi que chacune des phases sont supposés indéformables. Le bilan énergétique de l'ensemble liquide, glace et des interfaces (liquide-glace, liquide-matrice et glace-matrice) en évolution réversible s'écrit :

$$d\Psi = \delta W - \Sigma dT \quad (4.9)$$

où, sous l'hypothèse d'indéformabilité, δW se résume au travail d'introduction des masses infinitésimales δm_l et δm_c dans, respectivement, les volumes de liquide et de glace. Ce dernier est égal au travail à fournir pour créer la place nécessaire à l'introduction des volumes additionnels $\delta m_i/\rho_i$ [30]. Nous pouvons ainsi écrire :

$$\delta W = \frac{p_l}{\rho_l^0} \delta m_l + \frac{p_c}{\rho_c^0} \delta m_c = \phi_0 (p_l dS_l + p_c dS_c) \quad (4.10)$$

en posant, sous l'hypothèse d'indéformabilité, $\delta m_i = \rho_i^0 \phi_0 dS_i$ avec $i = l, c$

De plus, Ψ et Σ sont la somme de, respectivement, l'énergie libre volumique et de l'entropie volumique de l'ensemble liquide-glace (notés respectivement Ψ_{lc} et Σ_{lc}) ainsi que des interfaces liquide-glace, liquide-matrice solide et glace-matrice solide. Soit :

$$\Sigma = \Sigma_{lc} + \Delta \Sigma_{int} \quad (4.11a)$$

$$\Psi = \Psi_{lc} + \phi U \quad (4.11b)$$

avec $\Delta \Sigma_{int}$ la variation d'entropie de l'ensemble due à la présence des interfaces et ϕU l'énergie volumique des interfaces, définie comme le travail algébrique reçu par les interfaces au cours de l'évolution. Soit, en notant $\bar{\gamma}_{ij}$ et a_{ij} respectivement la tension de surface et la surface de contact entre les phases i et j par unité de volume Ω_0 et $a = a_{sl} + a_{sc}$ la surface par unité de volume²² :

$$\phi_0 U = \sum \bar{\gamma}_{ij} a_{ij} - \bar{\gamma}_{sl} a \quad (4.12)$$

En supposant, de plus, l'existence d'une couche d'eau non gelable entre le cristal de glace et la paroi du pore, ϕU se réduit à :

$$\phi_0 U = \bar{\gamma}_{lc}(T) a_{lc}(S_c, \phi) \quad (4.13)$$

²² le terme $-\bar{\gamma}_{sl}(a_{sl} + a_{sc}) = -\bar{\gamma}_{sl} a_{sl}|_{S_c=0}$ permet d'avoir $U = 0$ pour $S_c = 0$ comme condition limite. Sous cette définition, $\Delta \Sigma_{int}$ est la variation d'entropie due à la création des interfaces liquide-glace (au profit, ou non, des interfaces liquide-matrice et glace-matrice).

Comme le montre (4.13), ϕU dépend de T par les variations de $\bar{\gamma}_{lc}(T)$ ainsi que de S_c et ϕ par les variations de surface liquide-glace.

Sous l'hypothèse d'indéformabilité du milieu poreux, le bilan énergétique de l'ensemble liquide-glace hors interfaces s'écrit :

$$d\Psi_{lc} = -\Sigma_{lc}dT \quad (4.14)$$

En conséquence, le bilan énergétique des interfaces, qui s'obtient par la combinaison entre (4.9-4.11) et (4.14) s'écrit :

$$\phi_0 p_{cap} dS_c - \Delta\Sigma_{int}dT - \phi_0 dU = 0 \quad (4.15)$$

donnant les équations d'état thermodynamique :

$$p_{cap} = \frac{\partial U}{\partial S_c}; \Delta\Sigma_{int} = -\phi_0 \frac{\partial U}{\partial T} \quad (4.16)$$

Remarquons enfin que la combinaison entre (4.13) et (4.15) nous permet de retrouver la loi de Laplace (i.e. $p_{cap} = \bar{\gamma}_{lc}(T)\partial a_{lc}/\partial(\phi_0 S_c)$) et l'expression de la variation de l'entropie due aux interfaces liquide-glace (i.e. $\Delta\Sigma_{int} = -a_{lc}\partial\bar{\gamma}_{lc}/\partial T$).

4.2.2 Conclusion sur la signification thermodynamique de la relation $S_c(T)$

Au chapitre précédent, nous avons vu que l'équilibre chimique liquide-glace en l'absence d'ions donne une relation bijective entre la pression capillaire et la température du type :

$$p_{cap} = \Sigma_f (T_0 - T) - \mathcal{C}_f \frac{(T_f - T)^2}{2T_f} = \mathbf{f}(T) \quad (4.17)$$

La combinaison de (4.16) et (4.17) révèle ainsi l'existence d'une fonction d'état thermodynamique \mathbf{g} reliant la saturation en glace et la température :

$$S_c = \mathbf{g}(T) \quad (4.18)$$

Autrement dit, la connaissance de la fonction $\mathbf{g}(T)$ est suffisante pour décrire, à l'échelle macroscopique, l'état de solidification du milieu poreux à une température donnée indépendamment de la manière avec laquelle cette température a été atteinte. C'est donc une caractéristique macroscopique intrinsèque du matériau testé qui traduit l'influence combinée des paramètres microstructuraux (confinement, interactions, etc...) sur le processus de changement de phase.

Il apparaît alors indispensable d'étudier l'évolution de la saturation en glace en fonction de la température dans un matériau poreux soumis à des cycles de gel-dégel.

4.3 Evolution du degré de saturation en glace avec la température

4.3.1 Etude macroscopique

L'observation d'une courbe expérimentale²³ $S_c(T)$ montre un gel progressif de l'espace poreux pour des températures comprises de 0°C à -80°C ainsi qu'une boucle d'hystérésis entre le gel et le dégel. En effet, lorsque nous partons d'un état entièrement dégelé ($S_c = 0$) et que la température décroît progressivement, la saturation en glace augmente suivant la courbe de gel définie par :

$$T = T_f(S_c) \quad (4.19)$$

A la fin du processus de gel, alors que la température augmente, S_c décroît suivant la courbe de dégel :

$$T = T_t(S_c) \quad (4.20)$$

Les relations (4.19) et (4.20) diffèrent l'une de l'autre de telle sorte que pour une même température, S_c sera plus faible en gel qu'en dégel. Les courbes de gel-dégel forment alors une boucle d'hystérésis reproductible, ce qui traduit l'existence d'un phénomène dissipatif. Dans ce cas, la relation (4.15) se réécrit²⁴ :

$$\phi_0 p_{cap} dS_c - \Delta \Sigma_{int} dT - d(\phi_0 U) \geq 0 \quad (4.21)$$

Afin de mener plus loin cette étude, de comprendre l'origine de cette dissipation et d'estimer plus précisément l'énergie des interfaces, il nous faut nous intéresser plus en détail au processus de changement de phase à l'échelle microscopique.

4.3.2 Notions sur les processus de solidification et de fusion

²³ Ces courbes sont usuellement obtenues par calorimétrie basse température, méthodes diélectriques et RMN. La mise au point d'un dispositif expérimental permettant de mesurer la relation $S_c(T)$ par méthode diélectrique est développée dans la troisième partie de ce mémoire.

²⁴ Conséquence du second principe de la thermodynamique qui donne pour les transformations irréversibles $\delta Q \leq T d\Sigma$.

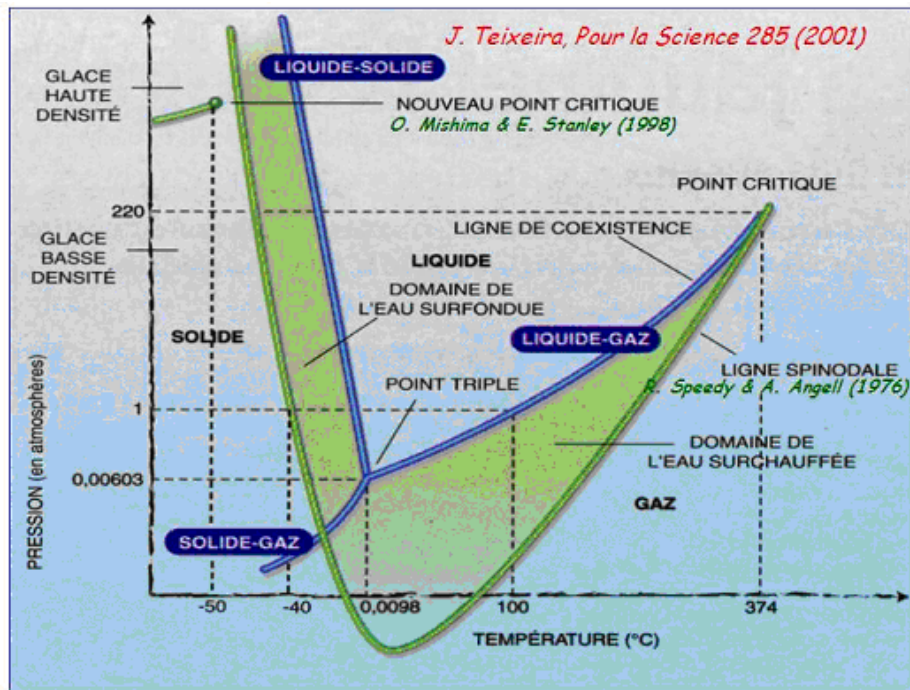


Figure 4.2: Diagramme d'équilibre des phases de l'eau en milieu non confiné en prenant en compte le domaine de métastabilité dû aux phénomènes de surfusion et de surchauffe. Graphique tiré de [126].

4.3.2.1 Processus de solidification en milieu poreux

Le fait que la température de l'eau soit inférieure à la température d'équilibre liquide-solide ne suffit pas à la création spontanée d'un cristal de glace. Un processus de **nucléation** doit être amorcé [24]. Si le changement de phase se produit dans de l'eau pure en milieu infini, c'est un phénomène de nucléation homogène, de nos jours bien connu et quantifié, qui se produira (la température de limite de stabilité en milieu non confiné est estimée à -40°C [126]). Si, par contre, des impuretés sont présentes ou si un effet de paroi intervient, il se produira un phénomène, difficilement prévisible, de nucléation hétérogène induisant une température de solidification comprise entre la température d'équilibre liquide-solide et la température de nucléation homogène (zone référencée "domaine de l'eau surfondue" sur la figure 4.2).

Cependant, lorsque l'eau liquide surfondue²⁵ est mise en contact avec un cristal de glace, elle se solidifie par un processus de **propagation** quasi-instantané par rapport à l'échelle de temps de cette étude. Dans le cas d'un milieu poreux initialement saturé, la solidification par nucléation est hautement improbable vis-à-vis d'une propagation du cristal de glace préalablement formé

²⁵ L'eau non gelée à une température inférieure à sa température de coexistence liquide-glace est dite surfondue.

sur les surfaces extérieures du matériau au travers du réseau poreux connecté [114].

4.3.2.2 Processus de fusion en milieu poreux

La fusion se produit lorsque la vibration des molécules due à l'énergie ajoutée par augmentation de la température (agitation thermique) devient plus importante que la force de liaison hydrogène. De manière symétrique au processus de solidification, le fait d'être à une température supérieure à la température d'équilibre liquide-solide n'est pas suffisant, en théorie, pour amorcer le dégel. Cependant, comme la plupart des cristaux tridimensionnels, une fine couche de glace commence à fondre, en surface, à une température sensiblement plus faible que la température d'équilibre des phases. Ce phénomène de préfusion est attribué à la baisse d'énergie, causée par la différence positive entre l'énergie de la surface solide et celle de la surface mouillée, résultant de la formation d'une couche "quasi-liquide" en surface [101]. Cette couche étant un domaine de nucléation conséquent, le phénomène de surchauffe²⁶ du cristal devient impossible. La fonte se propagera alors de la couche initialement en préfusion vers le coeur du cristal [J. Frenkel cité par [101]].

4.3.3 Interprétation physique de l'hystérésis de gel-dégel

Considérons le réseau poreux schématisé en figure 4.3 constitué d'un gros pore gelé ($P1$ de longueur caractéristique R_1) connecté par le biais d'un petit capillaire (PC de longueur caractéristique r) à des pores non gelés ($P2$ de longueur caractéristique R_2). Les pores $P1$, $P2$ et PC sont tels que :

$$r < R_2 < R_1 \quad (4.22)$$

ce qui, en notant T_i^* la température d'équilibre liquide-glace du pore i ($i = c$ pour PC , $i = 1$ pour $P1$ et $i = 2$ pour $P2$), donne conformément à (4.17) :

$$T_c^* < T_2^* < T_1^* \quad (4.23)$$

Dans le cas du gel, du fait du processus de propagation du cristal de glace, l'eau contenue dans le pore $P2$ restera liquide jusqu'à ce que PC gèle et sera ainsi surfondue pour des températures comprises entre T_2^* et T_c^* . Lorsque la température atteindra T_c^* toute l'eau contenue dans PC et $P2$ gèlera instantanément. Soit, en notant T_i^g la température effective de gel du pore i , nous

²⁶ Un cristal est dit surchauffé lorsqu'il continu à exister pour une température supérieure à sa température de fusion.

trouvons la relation :

$$T_c^* = T_c^g = T_2^g < T_1^g \quad (4.24)$$

Lors du dégel, la surchauffe du cristal est rendue impossible par l'existence d'une couche d'eau non gelée en surface du cristal de glace. Par conséquent le dégel aura lieu à la température de coexistence des phases liquide et solide de l'eau. Soit, en notant T_i^{dg} la température effective de gel du pore i , nous pouvons écrire :

$$T_i^{dg} = T_i^*; T_c^{dg} < T_2^{dg} < T_1^{dg} \quad (4.25)$$

Ainsi, lorsque la température redeviendra supérieure à T_c seul PC dégèlera. Nous retrouvons ainsi, qu'à une température donnée, la quantité de glace mesurée est plus importante en dégel qu'en gel.

L'hystérésis entre le gel et le dégel peut donc s'expliquer naturellement par le mode de solidification présumé (propagation du cristal de glace au travers du réseau poreux connecté) qui induit inévitablement l'existence d'eau surfondue au sein du réseau poreux. A l'opposé, lors du dégel aucun phénomène de metastabilité n'intervient et le changement de phase se produit à la température d'équilibre.

4.3.4 Estimation de ϕU

Afin d'estimer ϕU , nous supposons un découplage entre la dissipation due à la variation de $\phi_0 U$ avec T et celle associée aux phénomènes capillaires, notée $\dot{\chi}_{cap} dt$. Dans ce cas, il est possible d'étudier simplement cette dissipation sans avoir recours au formalisme à variable interne, qui serait cependant nécessaire pour la construction d'une loi de comportement poromécanique. En effet, (4.21) donne alors :

$$\dot{\chi}_{cap} dt = \left(p_{cap} - \frac{\partial U}{\partial S_c} \right) dS_c \geq 0 \quad (4.26)$$

Etant donné que $dS_c > 0$ en gel et $dS_c < 0$ en dégel, (4.26) induit l'inégalité suivante :

$$p_{cap}^{dg} \leq \frac{\partial U}{\partial S_c} \leq p_{cap}^g \quad (4.27)$$

où $p_{cap}^{dg} = \mathbf{h}^{dg}(T)$ représente la courbe de pression capillaire en dégel tandis que $p_{cap}^g = \mathbf{h}^g(T)$ représente celle en gel. Notons que (4.27) est en accord avec les observations expérimentales

car pour une même saturation en glace, p_{cap} est plus faible en dégel qu'en gel (ou, autrement dit, T est plus important en dégel qu'en gel)

Pour la suite, nous avançons l'hypothèse que la principale cause de dissipation d'énergie lors d'un cycle de gel-dégel résulte de la solidification brutale de l'eau surfondue. Sous cette hypothèse (4.26) et (4.27) donnent :

$$p_{cap}^{dg} = \frac{\partial U}{\partial S_c} = p_{cap}^g - \frac{\dot{\chi}_{cap} dt}{dS_c} \quad (4.28)$$

Il est ainsi possible d'évaluer l'énergie des interfaces par l'intégration de (4.21) en dégel :

$$\phi_0 U(S_c, T) = \int_0^{S_c} \phi p_{cap}^{dg} dS_c - \int_{T_f}^T \Delta \Sigma_{int} dT \quad (29a)$$

$$\stackrel{(4.17)}{\Rightarrow} \phi_0 U = \int_{T_f}^T \left(\phi p_{cap}^{dg}(T) \frac{\partial S_c}{\partial T} - \Delta \Sigma_{int} \right) dT \quad (29b)$$

où $\phi p_{cap}^{dg}(T) \frac{\partial S_c}{\partial T} dT$ représente l'évolution de l'énergie des interfaces due au changement de phase et au changement de morphologie qu'il induit, tandis que $\Delta \Sigma_{int} dT$ traduit l'influence de la variation de la tension de surface avec la température sur l'énergie des interfaces.

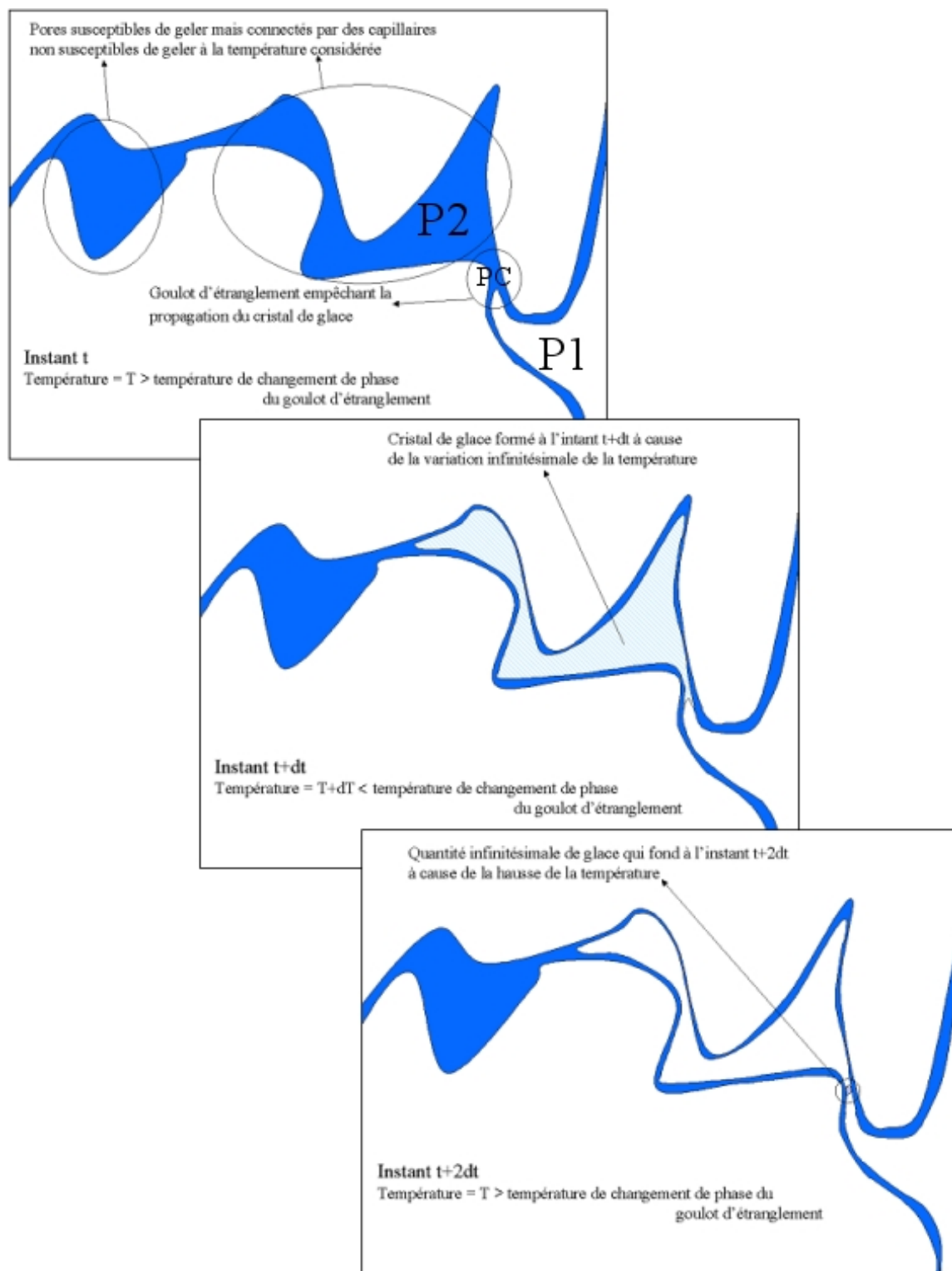


Figure 4.3: Représentation schématique de la cause probable de l'hystéresis capillaire.

Résumé de la seconde partie

Dans cette partie nous avons étudié, d'un point de vue thermodynamique, le changement de phase liquide-glace de l'eau. Dans un premier temps, les résultats classiques en milieu non confiné ont été rappelés, notamment l'expression de la formule de Raoult traduisant la baisse de la température d'équilibre liquide-glace en présence d'ions en solution aqueuse. Nous avons ensuite étudié l'effet du confinement sur la température d'équilibre. Cette étude a menée à la conclusion suivante : **plus le confinement est important, plus la température d'équilibre liquide-glace est faible**. Nous avons notamment mis en évidence la relation $p_{cap} = p_c - p_l = g(T)$ reliant, à l'équilibre, la température à la différence de pression entre la glace et le liquide.

Enfin, nous nous sommes intéressés, au chapitre 4, au changement de phase en milieu poreux. Une étude énergétique **en évolution réversible** de l'ensemble nous a tout d'abord permis **d'identifier la relation entre la proportion volumique de glace formée et la température ($S_c(T)$) comme une fonction d'état thermodynamique**. Par conséquent, sa connaissance est suffisante pour décrire, à l'échelle macroscopique, l'état de solidification du milieu poreux à une température donnée indépendamment de la manière avec laquelle cette température a été atteinte. C'est donc une caractéristique macroscopique intrinsèque du matériau testé qui traduit l'influence combinée des paramètres microstructuraux (confinement, interactions, etc...) sur le processus de changement de phase.

Dans le cas non réversible, **l'hystéresis couramment observée entre le gel et le dégel s'identifie à une dissipation**. Dans ce cas, sous le postulat de l'état local, nous aurions besoin d'une relation supplémentaire, relative à la loi d'évolution de la variable traduisant la dissipation capillaire, pour prédire le comportement de la structure poreuse à l'échelle macroscopique. Enfin, afin de comprendre l'origine de cette hystéresis, nous avons remarqué que lors du gel, le fait d'être à une température inférieure à la température d'équilibre n'est pas suffisant pour amorcer la solidification. Il faut, soit qu'un processus de nucléation, peu probable, intervienne ou que le liquide susceptible de geler soit en contact avec un cristal de glace. Par conséquent, lors du gel, de l'eau surfondue sera présente au sein du réseau poreux. Sa solidification brutale à une température inférieure à sa température d'équilibre pourrait ainsi expliquer physiquement l'origine

de cette dissipation d'énergie lors d'un cycle de gel-dégel.

Troisième partie

Nouvelle méthode pour la mesure de la proportion volumique de glace formée en milieu poreux

Chapitre 5

Elaboration de la méthode capacitive

L'estimation de la quantité de glace formée dans un matériau cimentaire est principalement réalisée par calorimétrie basse température (basée sur la mesure du dégagement de chaleur lors du changement de phase) [8, 10]. Cependant ce dispositif ne permet de faire des tests que sur des échantillons de taille réduite (longueur caractéristique de l'ordre du millimètre) souvent concassés ou broyés. Il se pose alors des problèmes de représentativité des mesures pour des matériaux comme les mortiers ou bétons où les hétérogénéités sont importantes (diamètre des granulats pouvant aller jusqu'au centimètre).

Afin de trouver une alternative à l'essai calorimétrique, nous nous sommes donc intéressés aux méthodes diélectriques, moins onéreuses et permettant de faire des tests sur des échantillons de plus grande taille. Ces méthodes reposent sur le contraste existant, dans le domaine des hautes fréquences radio (de 1 MHz à 1 GHz) entre la constante diélectrique de l'eau libre (≈ 80 à 20°C) et celle des autres constituants du milieu poreux (≈ 3 pour la glace et entre 2 et 10 pour la matrice solide) (cf. figure 5.3). Ainsi, tout changement de phase se traduit par une modification de la constante diélectrique globale de l'échantillon. Les trois moyens expérimentaux diélectriques les plus communément utilisés sont la RDT (réflectométrie dans le domaine temporel), la spectroscopie d'impédance et la méthode capacitive.

La RDT [128] utilise le fait que les vitesses de propagation et de réflexion d'une onde électromagnétique dépendent de la constante diélectrique du milieu dans lequel se situe la ligne de transmission. En comparant le temps mis par l'onde pour faire un "aller-retour" dans un matériau de longueur L à celui mis pour faire le même trajet dans l'air, il est alors possible de remonter à la constante diélectrique du matériau. Cette méthode est la plus couramment utilisée, notamment dans le domaine de la géophysique (sols notamment).

La spectroscopie d'impédance [53] est basée sur la mesure directe de l'impédance complexe d'un diélectrique en fonction de la fréquence de sollicitation **imposée**. Le principal avantage de cette méthode est de quantifier la relaxation et les pertes diélectriques en plus de la constante diélectrique du matériau.

La méthode capacitive [57, 56, 51] est basée sur la **mesure** de la fréquence de résonance d'un oscillateur composé d'un ensemble condensateur-diélectrique et d'une self-inductance. Cette méthode ne renseigne que sur la constante diélectrique réelle. Les principaux avantages de cette méthode sont sa facilité de mise en œuvre et le fait que la constante diélectrique s'obtienne par mesure quasi-directe.

Nous avons opté pour la mise en œuvre d'une méthode capacitive. Ce choix a été principalement dicté par le savoir-faire du laboratoire dans l'application de ce type de méthodes aux géomatériaux [129].

Ce chapitre a pour but de présenter l'essai capacitif, son fonctionnement et sa fiabilité. Après avoir succinctement défini les comportements diélectriques de l'eau et de la glace, l'essai mis au point au LMSGC, les différents étalonnages réalisés ainsi que les matériaux utilisés dans le cadre du programme expérimental seront présentés.

5.1 Notions théoriques sur les diélectriques

5.1.1 Diélectrique soumis à un champ électrique sinusoïdal

La capacité d'un condensateur plan à vide (C_0) est augmentée par l'introduction d'un isolant entre ses électrodes selon :

$$C = \varepsilon C_0 \quad (5.1)$$

où C représente la capacité de l'ensemble formé par le condensateur plan et l'isolant. Le facteur ε par lequel est multiplié la capacité à vide est appelé constante diélectrique (ou permittivité) de l'isolant. Cette augmentation est due à la présence d'un contre-champ électrique (\underline{E}_1) créé par l'orientation des molécules polaires (dans le cas de l'eau aux fréquences radio) sous le champ électrique imposé (\underline{E}_0) [52]. Il en résulte un champ global \underline{E} tel que

$$\underline{E} = \underline{E}_0 - \underline{E}_1 \quad (5.2)$$

Afin d'illustrer ce comportement, notons p le moment dipolaire d'une molécule diélectrique (dans le cas de l'eau, $p = 6,186 \pm 0,001 \cdot 10^{-30}$ C.m. cf. §3.1.1).

Lorsque que le diélectrique est soumis à un champ électrique \underline{E}_0 , les molécules polaires ont tendance à s'orienter dans la même direction (figure 5.1). En notant N le nombre de molécules

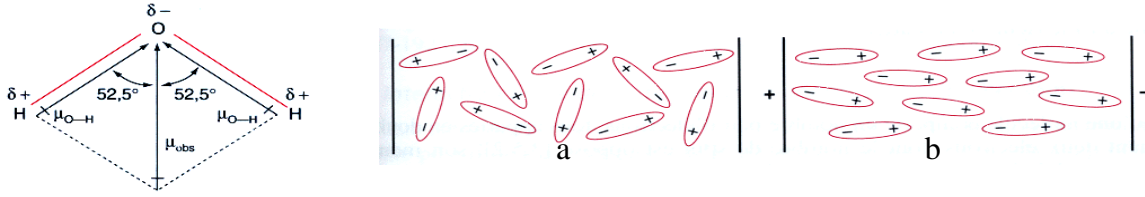


Figure 5.1: Polarisation par orientation avec a : distribution aléatoire des molécules b : orientation sous l'effet de \underline{E}_0 [109].

par unité de volume, le moment dipolaire résultant, appelé vecteur polarisation \underline{P} est de la forme :

$$\underline{P} = N \underline{p} \quad (5.3)$$

Dans le cas d'un milieu linéaire et homogène, \underline{P} est directement proportionnel au contre-champs suivant la relation [52] :

$$\underline{P} = \varepsilon_0 \underline{E}_1 = \varepsilon_0 (\varepsilon^* - 1) \underline{E} \quad (5.4)$$

en notant²⁷ $\varepsilon^* = \varepsilon + j \varepsilon_p$ la constante diélectrique complexe, de partie réelle la permittivité de l'isolant et de partie imaginaire les pertes diélectriques (cf. annexe C.1.1) et $\varepsilon_0 = (1/36\pi) \times 10^{-9}$ [F/m] la permittivité du vide. Dans le cas d'un champ sollicitant sinusoïdal de pulsation ω et en supposant l'ensemble diélectrique uniforme d'épaisseur e et de surface S , la tension U et l'intensité I aux bornes du condensateur sont, en notation complexe :

$$\begin{cases} I = \varepsilon_0 S \frac{dE_0}{dt} = \varepsilon_0 S \frac{dE}{dt} + S \frac{dP}{dt} = S (\varepsilon_0 j\omega E + j\omega P) \\ U = -e E \end{cases} \quad (5.5)$$

La combinaison de (5.4) et (5.5) permet ainsi d'écrire l'admittance complexe ($Y = I/U$) de l'ensemble diélectrique comme :

$$Y = \frac{\varepsilon_p \varepsilon_0 \omega S}{e} + j \omega \varepsilon C_0 \quad (5.6)$$

$$\text{avec } C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{e} \quad (5.7)$$

Cette admittance est alors identifiable à celle d'un circuit RC parallèle ($Y_{RC} = 1/R + j\omega C$) de résistance $R(\omega) = e / (\varepsilon_p \varepsilon_0 \omega S)$ et de capacité $C = \varepsilon C_0$.

5.1.2 Lien théorique entre la fréquence de résonance d'un circuit RLC et

²⁷ $j^2 = -1$

la constante diélectrique

Le circuit RC ainsi défini est mis en parallèle avec une self-inductance L . L'admittance complexe de l'oscillateur RLC (Y_{RLC}) est :

$$Y_{RLC} = \frac{1}{R(\omega)} + j \left(\omega \varepsilon C_0 - \frac{1}{\omega L} \right) \quad (5.8a)$$

$$= |Y| e^{j\varphi} \quad (5.8b)$$

Avec $|Y|$ son module égal à $\sqrt{\left(\frac{1}{R(\omega)}\right)^2 + \left(\omega \varepsilon C_0 - \frac{1}{\omega L}\right)^2}$ et φ le déphasage entre la tension et l'intensité égal à $\arctan\left(\left(\omega \varepsilon C_0 - \frac{1}{\omega L}\right) / \frac{1}{R(\omega)}\right)$. La pulsation pour laquelle le déphasage de l'admittance s'annule est, par définition, la pulsation de résonance ($\omega_{rés}$). Par conséquent :

$$\omega_{rés} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon C_0 L}} \quad (5.9)$$

La fréquence de résonance ($f_{rés}^{RLC}$) est ainsi :

$$f_{rés}^{RLC} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\varepsilon C_0 L}} \quad (5.10)$$

Dans le cas d'un système réel, il faut tenir compte de la résistance et la capacité des fils reliant les composant du circuit RLC. Dans ce cas, la fréquence de résonance devient :

$$f_{rés}^{tot} = \frac{1}{2\pi\sqrt{C_{tot} L}} \quad (5.11)$$

avec C_{tot} la capacité totale due aux fils (C_{fils}) et à l'ensemble capacitif formé du condensateur plan et du diélectrique (εC_0). Dans le cas d'un branchement en parallèle, C_{tot} est lié à C_{fils} et εC_0 par :

$$C_{tot} = \varepsilon C_0 + C_{fils} \quad (5.12)$$

Conclusion : C_0 , L et C_{fils} étant fixes au cours de l'essai, nous vérifions bien que la fréquence de résonance ne dépend que de la constante diélectrique du matériau testé.

5.1.3 Comportement diélectrique

5.1.3.1 Dépendance en fréquence

Lorsqu'un diélectrique composé de molécules polaires est soumis à un champ alternatif, nous observons 4 régimes (figure 5.2) :

- Un premier pour lequel la permittivité est constante et relativement élevée (A);

- Un deuxième régime pouvant être qualifié de "relaxation" durant lequel la permittivité chute (B);
- Un troisième pour lequel la permittivité est constante et relativement faible (C);
- Et enfin, une dernière chute de la permittivité pour les très hautes fréquences (D).

Le mode (A) correspond à une rotation complète des molécules dipolaires à chaque oscillation du champ électrique. Autrement dit, toute l'armature moléculaire tourne afin de se réorienter selon le sens opposé au champ électrique. Pour une fréquence sollicitante proche de celle du processus de rotation, les molécules n'ont plus le temps de se réorienter complètement, ce qui induit une réduction significative de l'amplitude de polarisation (diminution de ε) (état B). Enfin, pour les fréquences largement supérieures à celle du processus de rotation, les molécules polaires du diélectrique ne pourront plus s'orienter. Il se produira alors un processus de polarisation induite (états C et D). Cependant ce phénomène se produit à des fréquences bien supérieures ($\approx 10^{14}$ Hz [58]) à celles prises en compte dans notre étude ($\approx 10^7$ Hz). L'ordre de grandeur des fréquences de l'orientation par polarisation pour l'eau et la glace sont reportées dans le tableau 5.1 (valeurs tirées de [58]).

Matériau	eau	glace
Fréquence (Hz)	10^{11}	10^5

Tableau 5.1: Temps de réponse de l'orientation par polarisation pour l'eau et la glace

Afin de modéliser ce comportement, une fonction de relaxation de type Debye est couramment utilisée [74]. Soit, en notant ε_∞ la permittivité pour les très hautes fréquences, ε_{stat} , celle pour une fréquence nulle (permittivité statique), ω , la pulsation de champ électrique sollicitant et τ le temps de relaxation :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{stat} - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (5.13)$$

$$\& \quad \varepsilon = \Re\left(\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{stat} - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}\right) \quad (5.14)$$

Le comportement diélectrique de l'eau et de la glace de 1 à 10^{12} Hz pour des températures comprises entre 20°C et -40°C est reportée en figure 5.3. Les valeurs relatives à l'eau à -20°C et -40°C ont été calculées par extrapolation des données de [74]. Pour la glace, les données de Johari et Whalley (1981), cités dans [103], ont été utilisées.

Dans le cadre de l'essai capacitif mis au point dans cette étude, la fréquence du champ électrique

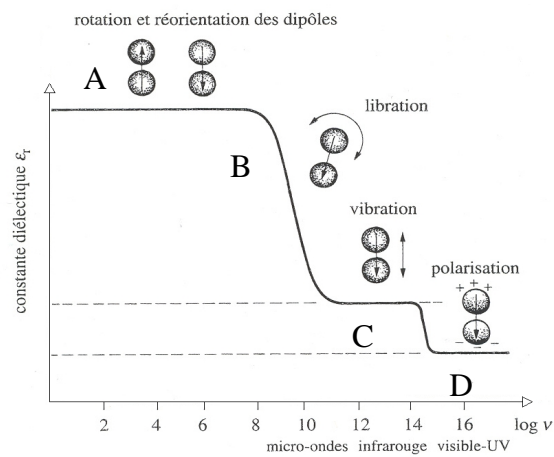


Figure 5.2: Evolution de la permittivité relative de l'eau en fonction de la fréquence du champ électrique

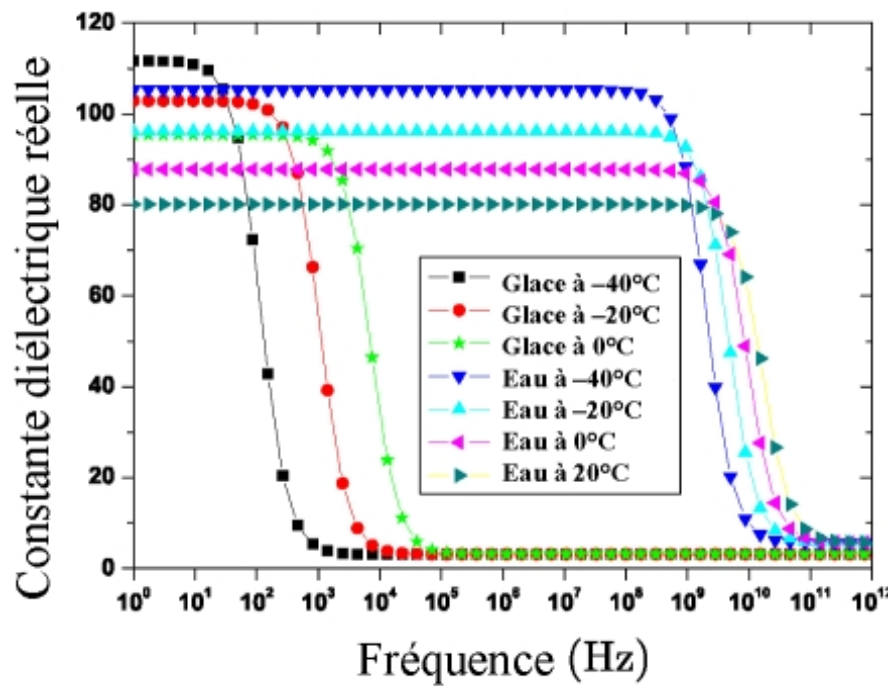


Figure 5.3: Evolution de la constante diélectrique de l'eau liquide et de la glace avec la fréquence pour différentes températures

est comprise entre 30 MHz et 35 MHz. La constante diélectrique de l'eau liquide mesurée sera ainsi égale à sa valeur statique (ϵ_{stat} , avant le phénomène de relaxation), tandis que celles de la glace et de la matrice solide seront égales aux valeurs aux hautes fréquences (ϵ_{∞} , après le phénomène de relaxation).

5.1.3.2 Dépendance en température de la permittivité statique

Cas de l'eau : Il est admis que lorsque la température de l'eau baisse, sa permittivité statique (ϵ_{stat}) augmente. Ce phénomène est dû à une diminution de l'agitation thermique, produit par une baisse de la température, permettant de mieux synchroniser l'orientation des molécules polaires de l'eau [45, 74]. Le comportement de l'eau déionisée en fonction de la température d'après [74] est reporté en figure 5.4.

Cas de la glace : La constante diélectrique de la glace ($\epsilon_{\infty, glace}$) augmente faiblement et quasi-linéairement en fonction de la température, entre -30 et 0°C [17, 97] (cf. figure 5.4).

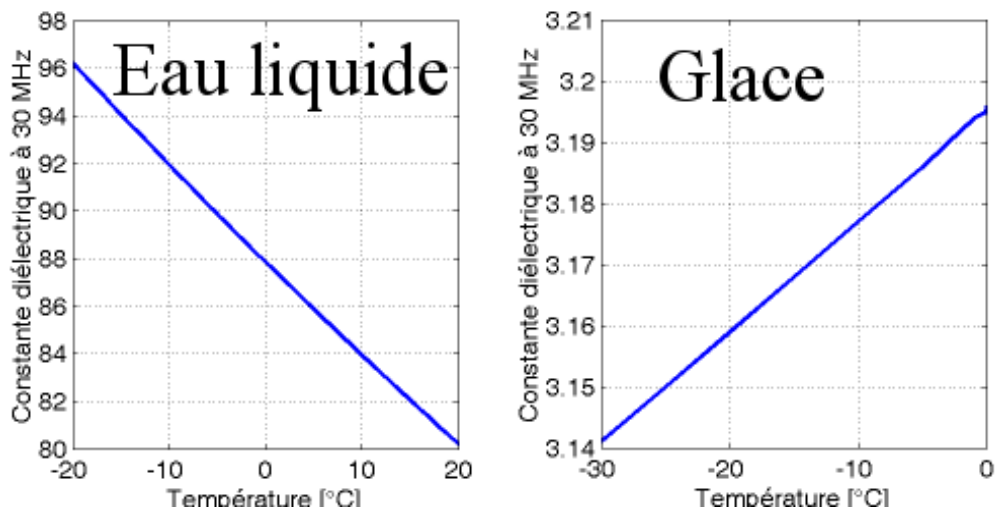


Figure 5.4: Evolution de la permittivité statique de l'eau liquide déionisée [74] et de la permittivité aux hautes fréquences de la glace [17] en fonction de la température.

5.1.3.3 Autres facteurs jouant sur la constante diélectrique

La concentration en ions pour les solutions aqueuses : La permittivité statique de l'eau diminue avec la concentration [15], [74], [98]. Ce comportement est imputé à trois phénomènes majeurs :

- La dilution des ions, en provoquant la dépolarisation d'une partie des molécules du solvant polaire, baisse leur constante diélectrique à une valeur avoisinant 2;
- La création par les ions en solution d'un champ électrique à courte distance venant perturber, localement, le comportement diélectrique des molécules polaires du solvant . Cet effet est d'autant plus important que diamètre des ions est petit et que leur charge est grande;
- Et un phénomène de friction diélectrique (ou dépolarisation cinétique [15, 74]). Le champ électrique va provoquer un mouvement des ions en solutions. Ce déplacement va alors, par entraînement convectif des molécules polaires du solvant, perturber leur comportement diélectrique. Une schématisation de ce phénomène est reporté en figure 5.5 où \vec{E} correspond au champ électrique tandis que la molécule centrale marquée d'un "+" représente un cation dont le mouvement est schématisé par la flèche en trait plein. Notons que cet effet diminue lorsque le rayon des ions augmente. Cependant, le phénomène de dépolarisation cinétique, bien que séduisant, ne fait pas l'unanimité [Chandra, 1994 cité par [74]].

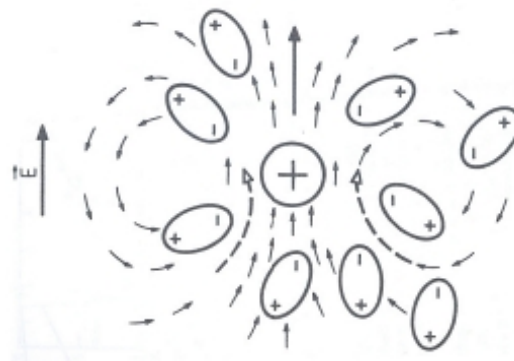


Figure 5.5: Représentation schématique de la dépolarisation cinétique d'après [74].

La pression : Une étude menée par [93] montre que la constante diélectrique de l'eau augmente légèrement avec la pression.

5.2 Mise au point du dispositif expérimental

5.2.1 Description de l'essai

La conception de l'essai ainsi que la réalisation du dispositif expérimental (conception et dessin des plans, câblages électriques, réglage de la ferrite de l'oscillateur, mise en place des capteurs de température et des cryostats) ont été le fruit du travail conjoint de Teddy Fen-Chong, André

Dupas et Jean-Pierre Guilbaud. Mon travail a été de faire fonctionner le dispositif en situation réelle, d'élaborer le protocole d'étalonnage et de mettre au point le traitement des données brutes.

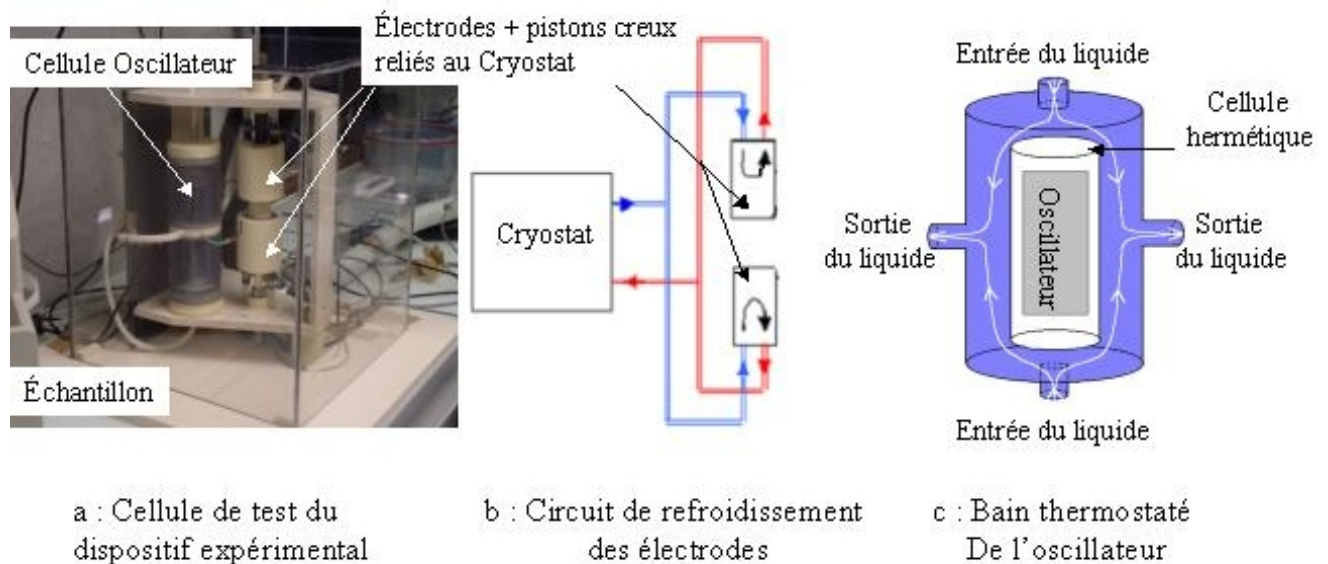


Figure 5.6: Représentation schématique du montage expérimental.

Description de l'ensemble « sonde capacitive-échantillon » : La sonde capacitive que nous utilisons dans notre expérience est constituée de deux électrodes planes circulaires de diamètre 6 cm, dont l'espacement est réglable. L'échantillon cylindrique à tester y est inséré, le tout formant un condensateur plan. Cet ensemble est mis en parallèle avec un oscillateur (fonctionnant entre 30 et 50 MHz) composé notamment d'une self-inductance (figure 5.6a). Ce circuit, assimilé à un RLC parallèle (cf §5.1.1), est mis en résonance (fonction assurée par l'oscillateur). La fréquence de résonance divisée par 5632 est alors mesurée. Nous l'appellerons dans la suite du rapport "fréquence réduite", notée f .

La chaîne de froid : Les deux électrodes du condensateur plan sont fixées à l'extrémité de pistons creux (tubes de PVC de diamètre 8 mm) remplis par le fluide cryogénique relié au Cryostat (Huber CC 250 WL avec un bain de 5L). Le gel de l'échantillon se fait ainsi par ses surfaces en contact avec les électrodes. La température au niveau de chacune d'entre elles est

relevée via une sonde de platine (Pt 100). Le schéma de principe de la chaîne de froid est reporté en figure 5.6b. La température imposée suit une cinétique par palier, de manière à avoir l'équilibre thermodynamique pour chaque mesure réalisée. La durée minimale d'un palier, fixée à 30 minutes, a été déterminée expérimentalement (cf. annexe C.1.3).

Le système de régulation en température de l'enceinte de l'oscillateur : L'oscillateur est situé dans l'enceinte de test de manière à réduire la longueur des fils le reliant aux électrodes. Son fonctionnement dépendant de la température, nous l'avons placé dans une cellule hermétique en bain thermostaté. Le circuit de refroidissement de l'oscillateur est représenté en figure 5.6c.

Le système d'acquisition des mesures : L'acquisition est réalisée via un compteur (Agilent 34970A) relié à un PC. Le logiciel enregistre le nombre d'oscillations pendant une période de temps définie (10 secondes). La fréquence est calculée par le rapport entre le nombre d'oscillations et la période de temps.

5.2.2 De la fréquence réduite à la constante diélectrique

5.2.2.1 Stabilité de la fréquence à vide

A température constante : La fréquence réduite a été relevée pour une température des pistons maintenue constante à 20°C pendant 5 heures (cf. figure 5.7). Il apparaît que le nombre d'occurrence d'une même valeur de fréquence suit une distribution normale de variance faible ($\approx 0,31$ une valeur moyenne d'environ 6000 Hz). La précision à température constante est évaluée à 5 Hz.

Variation de la fréquence à vide avec la température : Nous avons fait une descente en température de 20 à -40°C à vide, tout en relevant la fréquence de résonance (cf. figure 5.8). La fréquence réduite apparaît constante quelque soit la température de sollicitation. De même que pour l'étude à température constante, une incertitude d'environ 5 Hz est relevée.

5.2.2.2 Relation entre la capacité et la constante diélectrique

Les échantillons testés ont été pris avec un diamètre inférieur aux électrodes (cf. figure 5.9 avec $d = 4\text{cm}$ pour l'échantillon et $D = 6\text{ cm}$ pour les électrodes) afin d'éviter que les effets de bord

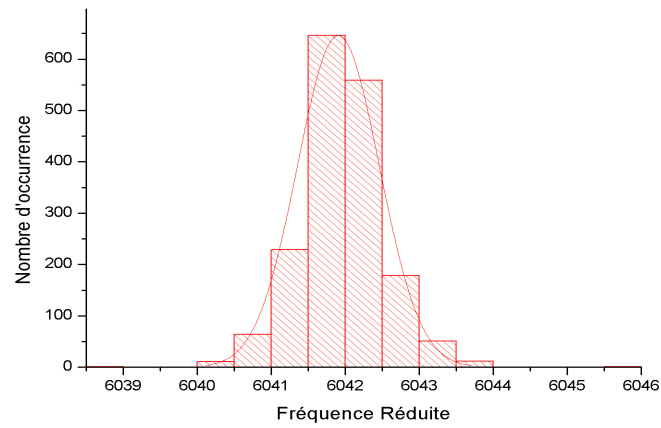


Figure 5.7: Nombre d'occurrence d'une même valeur de fréquence pour un test de 5 heures à température constante (20°C).

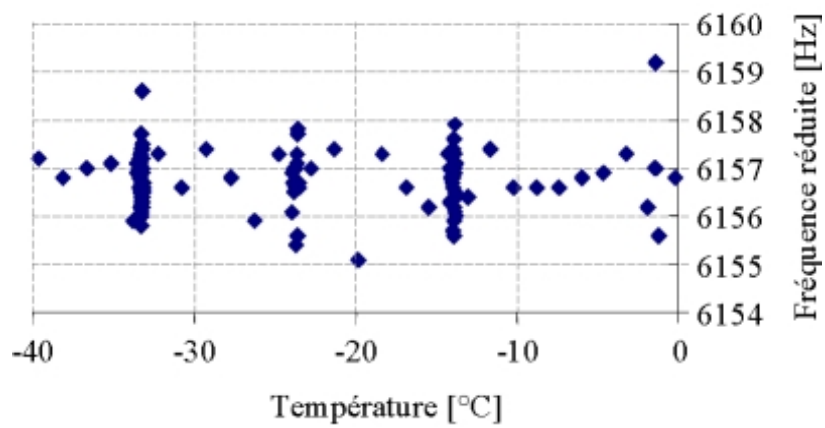


Figure 5.8: Evolution de la fréquence réduite lors d'un test de gel/dégel à vide.

n'affectent la zone où est situé le matériau testé. Par conséquent, en notant $C_{mesurée}$, C_{bord} et $C_{éch}$ respectivement la capacité de l'ensemble "électrode-échantillon", de la zone des électrodes qui n'est pas en contact avec l'échantillon (de surface S) et de la zone qui est en contact avec l'échantillon (de surface s), nous obtenons (cf. annexe C.1.2) :

$$C_{mesurée} = F C_{bord} + C_{éch} \quad (5.15)$$

où F est le facteur de correction dû aux effets de bord ($F \approx -2,234 (2e/D)^2 + 1,1848 (2e/D) + 1,006$ [109], avec e la distance entre les deux électrodes).

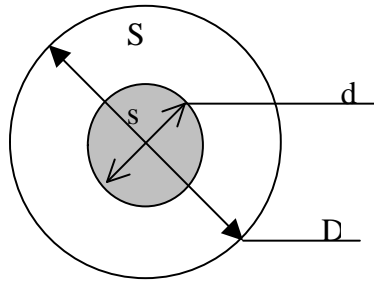


Figure 5.9: Schéma d'une électrode de section $S+s$ ayant un échantillon de section s en son centre.

Finalement, en injectant l'expression de la capacité obtenue en 5.1.1, (5.15) devient :

$$\begin{aligned} C_{mesurée} &= F \frac{\varepsilon_0 S}{e} + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 s}{e} \\ \Rightarrow \varepsilon &= \frac{C_{mesurée} e}{\varepsilon_0 s} - F \frac{S}{s} \end{aligned} \quad (5.16)$$

L'erreur faite pour chaque mesure de longueur est estimée à 0,1 mm. Par conséquent, l'erreur faite sur l'évaluation du facteur de forme est :

$$\Delta F = \left(2 \left(\frac{2e}{D} \right)^2 + \frac{2e}{D} \right) \left(\frac{0,1}{e} + \frac{0,1}{D} \right) \quad (5.17a)$$

qui combinée à (5.16) donne une estimation de l'erreur faite sur l'évaluation de ε en fonction de la capacité mesurée et de la géométrie de l'échantillon testé :

$$\Delta \varepsilon = \frac{C_{mes} e}{\varepsilon_0 s} \left(\frac{\Delta C_{mes}}{C_{mes}} + \frac{0,1}{e} + \frac{0,2}{d} \right) + F \frac{S}{s} \left(\frac{0,1}{D} + \frac{0,1}{d} + \frac{\Delta F}{F} \right) \quad (5.18)$$

5.2.2.3 Relation entre la fréquence et la capacité

Courbe d'étalonnage $f - C_{éch}$: La relation entre la fréquence et la capacité de l'échantillon a été obtenue expérimentalement en testant des systèmes "électrodes-échantillon" de capacité

connue²⁸. De cette manière, la constante diélectrique du matériau testé est directement reliée à la fréquence de résonance de l'oscillateur sans nécessiter la connaissance la capacité "parasite" associée aux fils et aux sondes notamment. La courbe obtenue, reportée en figure 5.10, donne la relation linéaire suivante :

$$C_{éch}[\text{pF}] \approx -0,0185 f[\text{Hz}] + 117,4067 \quad (5.19)$$

Indépendance des mesures vis-à-vis de la résistance de l'échantillon : La méthode capacitive repose sur l'hypothèse que la variation de la résistance de l'échantillon ne produit aucune variation de la fréquence de résonance (cf. §5.1.2). Afin de vérifier ce point nous avons branché des circuit RC parallèles avec différentes valeurs de capacité et de résistance directement aux bornes de l'oscillateur (sans passer par les pistons). Les résultats obtenus, reportés en figure 5.11, nous permettent de conclure sur la non dépendance entre la fréquence mesurée et la résistance du matériau testé.

Capacité parasite : La relation $f - C$ obtenue en branchant des circuit RC parallèles directement aux bornes de l'oscillateur diffère de celle obtenue par la procédure d'étalonnage ($f - C_{éch}$) d'une valeur constante de 5 pF. En supposant une capacité parasite négligeable dans le cas²⁹ $f - C$, cette différence nous permet d'évaluer, via (5.12), la capacité C_{fils} de l'ensemble fils et sondes du dispositif capacitif à 5 pF.

5.3 Préparation et géométrie des matériaux testés

5.3.1 Le séchage

Une étude comparative entre un séchage sous vide (3kPa) et des étuvages à différentes températures a été menée [46]. Afin de modifier le moins possible la microstructure de l'échantillon au cours du séchage, les étuvages à des températures supérieures à 70°C ont été écartés [90, 55]. Une comparaison entre les cinétiques de séchage et la perte de masse à 20°C et 50°C en présence de silica gel, et sous vide nous a conduit à opter pour un séchage à 50°C (perte de masse plus importante qu'un séchage sous vide (d'environ 10%, cf. annexe C.1.4) et plus rapide qu'un séchage à 20°C en présence de gel de silice (environs 3 semaines contre plusieurs mois).

²⁸ Afin d'obtenir les condensateurs servant à l'étalonnage nous avons fait varier la distance entre les électrodes. Des matériaux modèles de constante diélectrique connue (pastilles de PVC, pastilles de verre) ont également été utilisés.

²⁹ Dans ce cas, nous avons $f - C = f - (C_{éch} + C_{fils})$.

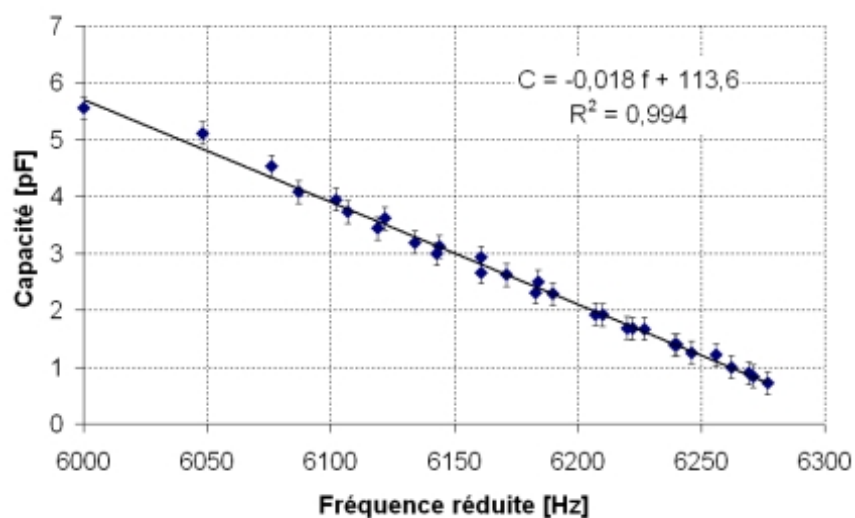


Figure 5.10: Courbe d'étalonnage donnant la capacité de l'ensemble "électrode-échantillon" en fonction de la fréquence réduite.

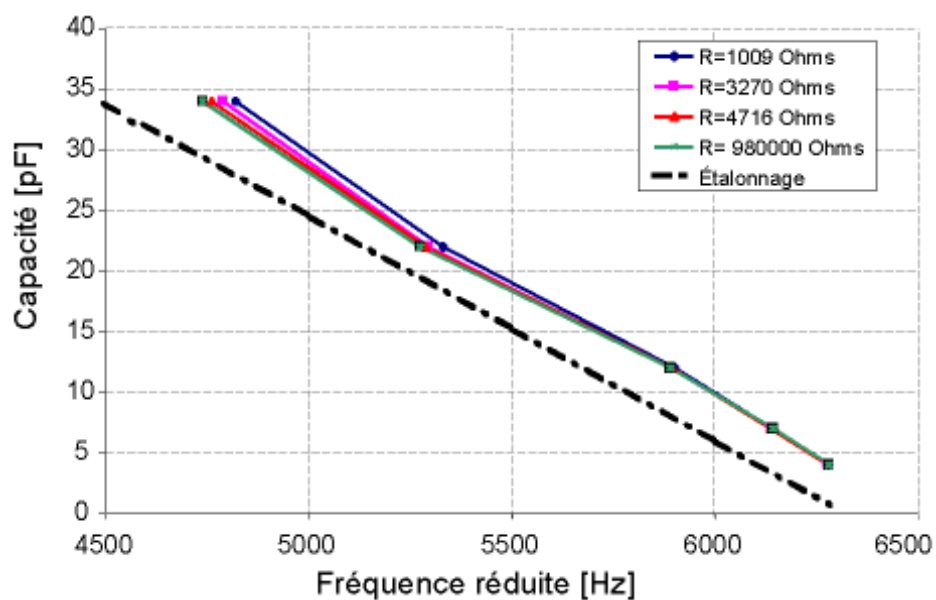


Figure 5.11: Influence de la résistance de l'échantillon testé sur les mesures.

Le séchage à 50°C étant néanmoins de cinétique assez lente, certains séchages ont été réalisés à 70°C (échantillon séché en moins d'une semaine).

5.3.2 La saturation

La saturation est réalisée sous vide suivant la norme NF P 94-410-3. Le dispositif utilisé est composé de deux dessiccateurs (l'un rempli d'eau distillée, servant à produire l'eau dégazée, et l'autre contenant les échantillons) reliés entre eux, et d'une pompe à jet d'eau permettant de faire "le vide" (3 kPa) dans chaque enceinte.

5.3.3 Choix des matériaux modèles

L'essai est destiné à évaluer la proportion de glace formée en fonction de la température pour les matériaux à matrice cimentaire (ciments, mortiers et bétons). Cependant ce type de matériaux a une microstructure non stable (phénomènes d'hydratation, réactions chimiques, ...), comporte de l'eau non gelable [37] et fortement alcaline [90]. Dès lors des matériaux mieux maîtrisables seront nécessaires à l'étalonnage du dispositif expérimental.

Nous avons choisi quatre types de matériaux modèles : des billes de verres frittées (BVF), des grès (G), des pierres de Caen (PC) et des argiles (A). Leurs points communs sont les suivants :

- Un seul régime de pore et porosité connectée. Dans un tel matériau, toute l'eau contenue dans les pores gèle à la même température.
- Diamètre de pore suffisamment important pour que toute l'eau soit gelée à -40°C. Cette propriété nous permettra de scruter le comportement diélectrique d'un milieu poreux entièrement gelé.

Leurs différences sont les suivantes :

- Porosité totale.
- Echanges chimiques entre la matrice et la solution interstitielle. L'évolution de ce paramètre permettra de sonder l'influence qu'aurait la forte alcalinité de la solution interstitielle du ciment sur les mesures.
- Constante diélectrique de la matrice solide.

5.3.4 Choix de la géométrie des échantillons testés

L'oscillateur utilisé ne fonctionne dans le domaine linéaire que pour des capacités comprises entre 0 et 40 pF. Par conséquent, il est important de définir une géométrie d'échantillon admissible. Sachant que la capacité d'un diélectrique est $C = \varepsilon \varepsilon_0 (S/e)$ (cf. §5.2.2) et ne pouvant pas imposer la constante diélectrique du solide, le paramètre à déterminer est le rapport entre la surface de contact de l'échantillon avec les électrodes (S) et son épaisseur (e).

Désignation	P4-3-1	P4-3-2	P4-4-1	P4-4-1,5	P4-4-2	P4-5-2	P4-5-3
Diamètre [cm]	3	3	4	4	4	5	5
Epaisseur [cm]	1	2	1	1,5	2	2	3
Rapport S/e [cm]	7,1	3,5	12,6	8,4	6,3	9,8	6,5

Tableau 5.2: Evolution du rapport S/e en fonction de la géométrie des échantillons testés

De plus, nous avons vu au §5.2.2 que le fluide cryogénique, les sondes de températures et les fils induisent un effet capacitif. Il est alors important, afin d'avoir une bonne sensibilité des mesures, que la capacité de l'échantillon soit supérieure à celle des autres composants du dispositif expérimental. Par conséquent, la géométrie de l'échantillon devrait être bornée par deux valeurs de S/e .

Pour y avoir accès, nous avons testé en gel 7 géométries différentes de pâtes de ciments provenant d'un même gâchage, préalablement séchés à 50°C puis resaturées sous vide³⁰ (cf. tableau 5.2). L'étude de la sensibilité des mesures a été réalisée via le rapport entre la plus grande variation de fréquence à une température donnée (dû à l'apparition de glace) et la variation de fréquence totale (pouvant être due à la formation de glace ou à d'autres effets parasites) ($\Delta f_{gel} / \Delta f_{tot}$).

Les résultats obtenus, reportés en figure 5.12, nous permettent de conclure que pour les pâtes de ciment P4:

- Un rapport S/e supérieur à environ 11 provoque un décrochage de l'oscillateur ($C > 40$ pF)
- Un rapport S/e inférieur à 7 ne permet pas d'avoir une sensibilité suffisante.

Nous avons, par conséquent, choisi d'opter pour un rapport S/e de 8,4, soit un diamètre de 4 cm et une épaisseur de 1,5 cm.

³⁰ Ce préconditionnement a été utilisé afin d'augmenter la proportion de glace se formant lors du premier gel (cf. chapitre 7).

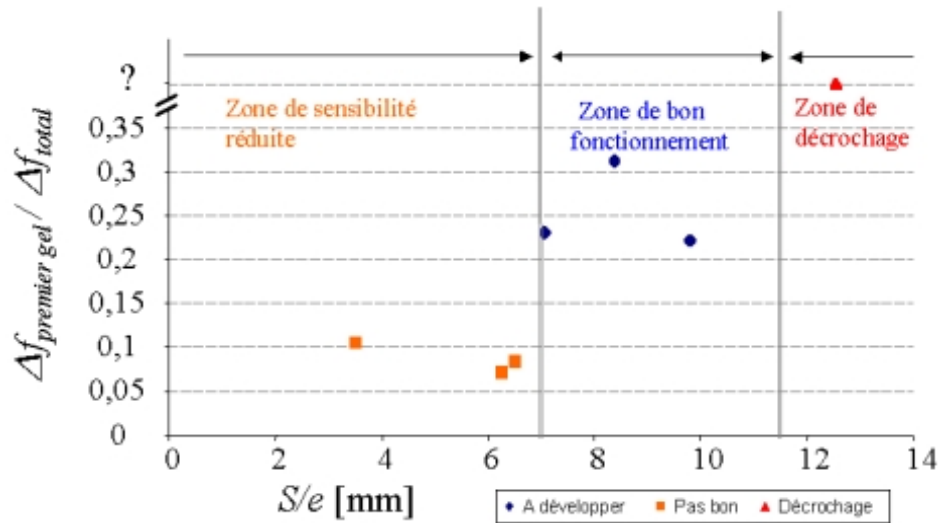


Figure 5.12: Etude de la sensibilité du dispositif expérimental en fonction de la géométrie de l'échantillon testé.

Dans le cas des billes de verres frittées et des pierres de Caen une étude similaire nous a donné une sensibilité optimale pour des diamètres respectifs de 5 cm et 4 cm et des épaisseurs respectives de 2 cm et 1 cm.

5.3.5 Reproductibilité des mesures

L'étude de la reproductibilité des mesures a été effectuée sur 5 tests en séchage et 3 test en gel. Les échantillons utilisés sont des pierres de Caen de porosité ϕ allant de $36\% \pm 1\%$ à $39\% \pm 1\%$.

Dans le cas du séchage, la reproductibilité a été estimée en comparant la pente et l'ordonnée à l'origine des relations linéaires $\varepsilon(S_l)$ obtenues pour chacune des pierres de Caen testées. Le détail de cette opération est reportée dans [46] et donne les résultats suivants :

	pente	ordonnée à l'origine
erreur relative maximale [%]	0,1	10

Nous pouvons en conclure qu'une assez bonne reproductibilité des mesures (erreur relative de l'ordre de 10%) est observée lors d'un test de séchage.

Dans le cas du gel, la reproductibilité a été estimée en comparant la constante diélectrique obtenue à chaque palier de température. Le graphique 5.13 montre la valeur moyenne de la constante diélectrique, les barres de différences absolues (différence entre la plus grande et la plus petite valeur trouvée) ainsi que les différences relatives (rapport entre la différence absolue

et la valeur moyenne) obtenues.

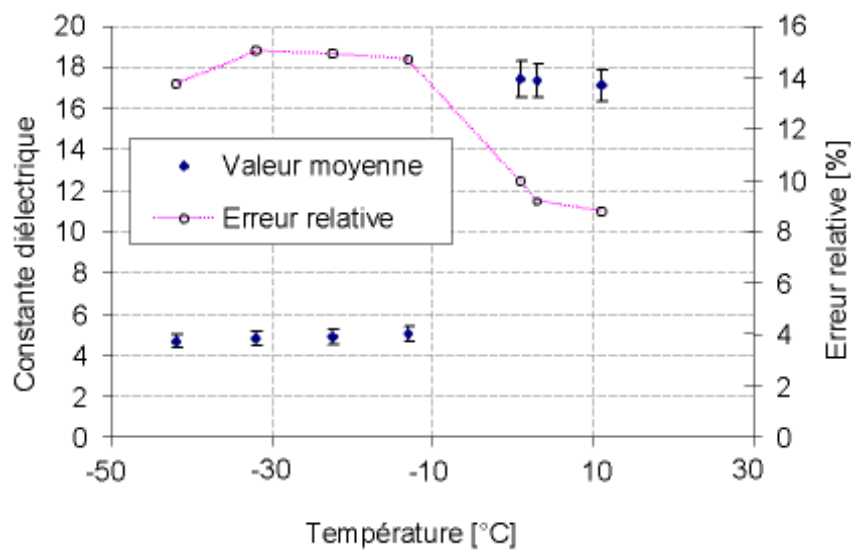


Figure 5.13: Tracé de la valeur moyenne, des barres de différences absolues ainsi que des différences relatives obtenues pour 3 tests de gel de pierres de Caen PCC.

L'erreur relative étant de l'ordre de 15%, nous pouvons conclure que le dispositif expérimental élaboré permet d'obtenir une assez bonne reproductibilité des mesures.

Remarque : Afin d'avoir une information plus juste sur la reproductibilité des mesure, il aurait fallu tester plusieurs fois le même échantillon. Cependant, les cycles de gel/dégel endommageant les matériaux testés, cette option n'était pas envisageable.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir étudié le comportement diélectrique de l'eau (sous forme liquide et solide), nous avons vu comment mesurer l'évolution de la constante diélectrique d'un échantillon avec la température. Par la suite, la géométrie optimale des échantillons a été déterminée. Enfin, une étude de reproductibilité des mesure a été menée et a permis de conclure que deux échantillons similaires donnent sensiblement les mêmes résultats autant en séchage qu'en gel.

Chapitre 6

De la constante diélectrique à la saturation en glace

L'essai capacitif mis au point permet d'obtenir, indirectement, une relation entre la constante diélectrique du matériau testé et la température imposée par les électrodes ($\varepsilon - \theta$). L'étape suivante dans l'obtention de $S_c - \theta$ est la détermination d'une relation entre la constante diélectrique et la saturation en glace ($\varepsilon - S_c$).

Pour atteindre cette relation, une première approche a été réalisée à la fin des années 80 en supposant que les constantes diélectriques de l'air ($\varepsilon_a = 1$) et de la glace ($\varepsilon_c \approx 3$) pouvaient être considérées comme identiques face à celle de l'eau (80-100) dans le domaine des fréquences radio. Dans ce cas, la relation $S_l - \varepsilon = (1 - S_c) - \varepsilon$ peut être déterminée expérimentalement en mesurant la constante diélectrique d'un échantillon en cours de séchage à différentes saturations. Cependant, nous avons mis en évidence dans [46] que l'application d'une telle méthode aux matériaux cimentaires partiellement gelés induisait une erreur systématique importante pour les fortes proportions de glace formée ($S_c > 0,6$) et/ou les faibles températures ($\theta < -10^\circ\text{C}$)³¹.

Dès lors, nous avons opté pour une approche de type homogénéisation multi-échelles, s'accompagnant d'une étude complète sur le comportement diélectrique de chacune des phases en présence (eau liquide, glace, matrice solide). Cependant, une estimation directe de $S_c - \varepsilon$ par homogénéisation s'avérant délicate, nous avons été finalement amenés à la coupler à des mesures sur matériaux secs et saturés en eau liquide.

6.1 Propriétés des matériaux utilisés

Les tests d'étalonnage pour les méthodes d'analyse des résultats et de mesure de la constante diélectrique des différents constituants ont été réalisés sur des billes de verre frittées, des pierres de Caen, des argiles et des grès. Les caractéristiques de ces matériaux modèles sont reportées au tableau 6.1.

³¹ L'erreur systématique est due à la différence entre la constante diélectrique de l'air et de la glace ainsi qu'à la dépendance en température de la constante diélectrique de la solution interstitielle.

Les pâtes de ciments ont été gâchées suivant le protocole reporté en annexe C.2. Après démoulage (au bout de 24 heures), les échantillons sont maintenus dans de l'eau saturée en chaux pendant plus de 6 mois. Ils sont ensuite découpés à la dimension voulue et conservés pendant 6 mois dans des ambiances à humidité relative contrôlée (33%, 44%, 55%, 85% et 100%). Les humidités relatives de 33% à 85% ont été obtenues par le bais de sels tandis que le 100% hr est réalisé par immersion dans de l'eau saturée en chaux. Ce protocole est traditionnellement utilisé pour réaliser les isothermes de sorption/désorption par méthode discontinue [110]. Les caractéristiques des pâtes de ciments sont reportées au tableau 6.2.

Dés.	BVF A	BVF B	PCA	PCB	PCC	Argile	Grès A
e [cm]	2,00	1,85	9,9	10,2	10,0	1,42	1,89
D [cm]	5,00	4,92	4,0	4,0	3,96	4,01	3,98
ϕ_{eau} [%]	0,10	0,44	0,35	0,37	0,36	0,16	0,2

Tableau 6.1: Caractéristiques des matériaux modèles. ϕ_{eau} est la porosité à l'eau et R_p le diamètre moyen des pores

6.2 Méthode d'analyse multi-échelles

6.2.1 Choix du modèle de comportement

6.2.1.1 Hypothèses générales et morphologie de l'échantillon

Nous supposons que chaque phase est distribuée spatialement et de manière isotrope par rapport à toutes les phases, y compris elle-même. La morphologie du milieu poreux est prise désordonnée. Cette dernière a été préférée à une morphologie périodique car elle donne des résultats satisfaisant pour les milieu poreux consolidés sans pour autant nécessiter une connaissance précise de la microstructure [42]. Nous négligerons les déformations du réseau poreux, ce qui permet de faire correspondre le degré de saturation mesuré avec le degré de saturation lagrangien (cf. chapitre 4). Enfin, aucune réaction chimique entre les différentes phases ne sera prise en compte³².

6.2.1.2 Choix du modèle pour un échantillon poreux saturé par un seul fluide

Au vu de ces caractéristiques microstructurales et compte tenu du problème traité, nous avons choisi d'appliquer à notre problème des modèles d'homogénéisation de type auto-coherent.

³² Ce qui n'est naturellement pas le cas des matériaux à matrice cimentaire où un phénomène d'hydratation est présent. Cependant, les tests étant de courte durée (inférieure à 24 heures) et effectués 1 an après le gâchage, nous n'en tiendrons pas compte.

Ce type de modèle s'applique à des morphologies qualifiées de "parfaitement désordonnées" [80] pour lesquelles tout point appartenant au matériau réel ne voit que le matériau homogène équivalent. Les deux modèles retenus dans notre étude sont :

Le schéma auto-cohérent différentiel [42] : C'est un modèle auto-cohérent de type inclusion/matrice. Dans ce type de modèle la phase de référence, qui est entièrement connexe, se distingue des autres phases considérées comme des inclusions isolées. Le modèle auto-cohérent différentiel vise à décrire les matériaux composites avec des concentrations élevées par une construction incrémentale utilisant la solution aux faibles concentrations. En prenant la matrice solide comme phase de référence, l'intégration du schéma différentiel donne :

$$\left(\frac{\varepsilon_f - \varepsilon}{\varepsilon_f - \varepsilon_m} \right) \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} \right)^{1/3} = 1 - \phi_0 \quad (6.1)$$

En prenant la solution interstitielle comme phase de référence et la matrice comme phase inclusionnaire, l'intégration du schéma différentiel donne :

$$\left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m - \varepsilon_f} \right) \left(\frac{\varepsilon_f}{\varepsilon} \right)^{1/3} = \phi_0 \quad (6.2)$$

Le schéma de Lichtenecker [139] : C'est un modèle auto-cohérent basé sur la théorie des milieux effectifs, couramment utilisé pour décrire le comportement diélectrique des sols [17, 95, 141]. Aucune phase n'est privilégiée et le réseau poreux y est considéré comme un mélange d'ellipsoïdes. Un paramètre α compris entre -1 et 1 traduit la distribution des pores suivant leur géométrie et leur orientation. Pour $\alpha = -1$, le réseau poreux est constitué de lamelles orientés parallèlement aux électrodes. Pour $\alpha = 1$, il est constitué de lamelles perpendiculaires aux électrodes. Lorsque $\alpha = 0$, aucune orientation ni géométrie elliptique particulière de pore n'est privilégiée. Son expression est (démonstration dans [139]) :

$$\varepsilon = \left(\sum \phi_i \varepsilon_i^\alpha \right)^{1/\alpha} \quad \text{avec } \alpha \in [-1; 0[\cup]0; 1] \quad (6.3)$$

$$\varepsilon = \prod \varepsilon_i^{\phi_i} \quad \text{pour } \alpha = 0 \quad (6.4)$$

Dés. P4-4-1,5-X	1	3	5	6	7
e [cm]	1,43	1,42	1,43	1,44	1,42
D [cm]	3,93	3,94	3,93	3,93	3,94
ϕ_{eau} [%]	0,36	0,34	0,36	0,36	0,34
hr	85 %	33%	44%	55%	100%

Tableau 6.2: Caractéristiques des pâtes de ciment CEM I CPA 52.5 N de rapport E/C=0,5. Avec ϕ_{eau} la porosité à l'eau et hr l'humidité relative dans laquelle les échantillons ont été conservés

Conformément au §6.2.1.1, nous ne privilégierons pas d'orientations ni de formes de pores. Nous prendrons donc $\alpha = 0$, soit :

$$\varepsilon = \varepsilon_m^{1-\phi} \varepsilon_f^\phi \quad (6.5)$$

En parallèle, une analyse par borne a été réalisée par le biais des **bornes d'Hashin-Shtrickmann** [67]. Ce sont les meilleurs bornes que l'on puisse calculer lorsque l'on a comme seules informations la fraction volumique et la valeur de la constante diélectrique de chaque phase. Elles sont basées sur une approche variationnelle sous les hypothèses de matériau isotrope et de phases homogènes isotropes. Dans le cas de notre étude, nous obtenons :

$$\left(\sum_i \phi_i (2\varepsilon_{\min} + \varepsilon_i)^{-1} \right)^{-1} - 2\varepsilon_{\min} < \varepsilon < \left(\sum_i \phi_i (2\varepsilon_{\max} + \varepsilon_i)^{-1} \right)^{-1} - 2\varepsilon_{\max} \quad (6)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\frac{\phi}{2\varepsilon_m + \varepsilon_f} + \frac{1-\phi}{3\varepsilon_m}} - 2\varepsilon_m < \varepsilon < \frac{1}{\frac{\phi}{3\varepsilon_f} + \frac{1-\phi}{2\varepsilon_f + \varepsilon_m}} - 2\varepsilon_f \quad \text{pour } \varepsilon_m < \varepsilon_f$$

$$\& \frac{1}{\frac{\phi}{3\varepsilon_f} + \frac{1-\phi}{2\varepsilon_f + \varepsilon_m}} - 2\varepsilon_f < \varepsilon < \frac{1}{\frac{\phi}{2\varepsilon_m + \varepsilon_f} + \frac{1-\phi}{3\varepsilon_m}} - 2\varepsilon_m \quad \text{pour } \varepsilon_f < \varepsilon_m$$

Nous pouvons alors remarquer que pour $\varepsilon_m = \varepsilon_f$, les bornes inférieures et supérieures se rencontrent en $\varepsilon = \varepsilon_f$.

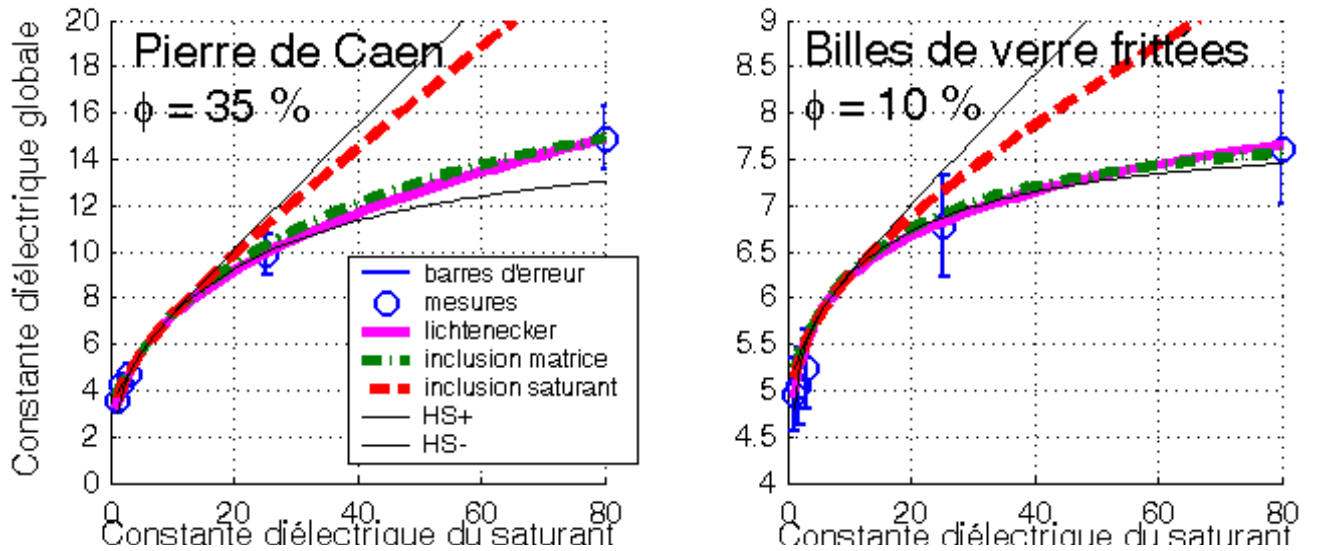


Figure 6.1: Comparaison entre les schémas d'homogénéisation retenus dans notre étude et les constantes diélectriques mesurées pour des poreux saturés par différents fluides.

Analyse des résultats et comparaison aux modèles : Les différents modèles d'homogénéisation

ont été comparés aux mesures faites sur les billes de verre frittées BVF A et les pierres de Caen PCA (cf. tableau 6.1). Les échantillons sont séchés jusqu'à masse constante dans une étuve à 50°C. Ils sont ensuite saturés par immersion dans différents fluides dont la constante diélectrique à 20°C est connue (hexane $\varepsilon_f = 1.88$, éthanol 100% $\varepsilon_f = 25.3$, éthanol 66% $\varepsilon_f = 41$, éthanol 33% $\varepsilon_f = 56$, eau $\varepsilon_f = 80.2$). La constante diélectrique à 20°C des matériaux saturés est mesurée immédiatement après saturation³³ par le biais de l'essai capacitif. Les résultats obtenus, reportés en figure 6.1, montrent une bonne adéquation entre les mesures, le schéma différentiel avec le saturant comme phase inclusionnaire et le schéma de Lichtenecker. Les bornes d'Hashin-Shtrickman ne sont quant à elles pas assez resserrées pour être utilisées en vue d'une quantification précise de la constante diélectrique.

Finalement le rôle symétrique entre la matrice et le fluide interstitiel vis-à-vis de la constante diélectrique nous semblant physiquement plus cohérent avec les phénomènes mis en jeu, nous avons opté pour l'utilisation du schéma de Lichtenecker. La comparaison entre le schéma de Lichtenecker et les mesures sur des argiles et pâtes de ciment est reportée en annexe C.3.1.

6.2.1.3 Coefficients du schéma de Lichtenecker pour un matériau poreux partiellement saturé

Dans le cas d'un matériau partiellement saturé, l'analyse, qui devient tri-phasique, pose le problème de la répartition entre le liquide et l'autre phase en présence (i.e. glace en gel et air en séchage). Pour s'affranchir de ce problème nous supposons qu'à l'échelle macroscopique tout se passe comme si le matériau poreux n'était saturé que par une seule phase de même constante diélectrique que le mélange homogénéisé liquide-glace ou liquide-air. Cette hypothèse a priori discutable (par rapport aux séparations d'échelles non évidentes) est néanmoins justifiée expérimentalement au §6.2.1.4.

Ne connaissant pas la répartition entre le liquide et la glace au sein du réseau poreux, nous utiliserons le schéma de Lichtenecker avec un coefficient α a priori non connu pour calculer la constante diélectrique du mélange liquide-glace ou liquide-air. La valeur de α a été déterminée expérimentalement sur des échantillons (argiles, pierres de Caen, billes de verre frittées, grès et pâtes de ciment CEM I de rapport E/C=0,35, 0,4 et 0,5) initialement saturés sous vide (par de l'eau distillée, de l'éthanol ou des mélanges eau/éthanol) puis progressivement séchés à 20°C

³³ Afin de limiter les risques d'interactions (dissolutions, précipitations) entre la matrice solide et le fluide saturant.

dans des enceintes hermétiques remplies de gel de silice. Leur constante diélectrique est relevée régulièrement au cours du séchage. Au vu des résultats expérimentaux, reportés en figure 6.2 et en annexe C.3.2, on obtient une relation linéaire entre la saturation en liquide et la constante diélectrique, ce qui correspond à $\alpha = \phi$ à l'échelle des pores :

$$\varepsilon_f(S_l) = \left(S_l \varepsilon_l^\phi + S_a \varepsilon_a^\phi \right)^{1/\phi} \quad (6.7)$$

Nous supposons que cette relation est généralisable au mélange liquide-glace. Ainsi, en notant ε_{nm} la constante diélectrique de la phase non mouillante (i.e. air ou glace), et en remarquant que $S_l = 1 - S_{nm}$, (6.7) devient :

$$\varepsilon_f(S_l) = \left((1 - S_{nm}) \varepsilon_l^\phi + S_{nm} \varepsilon_{nm}^\phi \right)^{1/\phi} \quad (6.8)$$

Finalement, la combinaison de (6.5) et de (6.8) fournit une relation linéaire, cohérente avec les résultats expérimentaux en séchage, liant la constante diélectrique globale et la saturation de la phase non mouillante :

$$\varepsilon = \varepsilon_m^{1-\phi} \left((1 - S_{nm}) \varepsilon_l^\phi + S_{nm} \varepsilon_{nm}^\phi \right) \quad (6.9)$$

6.2.1.4 Vérification de l'hypothèse de fluide saturant équivalent

Pour obtenir (6.9) nous avons supposé que le milieu poreux partiellement séché ou gelé est assimilable à un milieu poreux saturé par un fluide homogène équivalent au mélange liquide-air ou liquide-glace. Pour vérifier cette tendance, nous avons comparé dans le plan $(\varepsilon, \varepsilon_f)$ la constante diélectrique d'un échantillon successivement saturé par différents fluides et celle d'un échantillon partiellement séché³⁴. Les résultats obtenus, reportés en figure 6.3 pour une BVF A (porosité de 10%) et une PCA (porosité de 35%), montrent que les deux types de courbes se superposent. Nous pouvons donc conclure que l'hypothèse de fluide saturant équivalent est vérifiée pour un milieu poreux partiellement séché. Nous étendrons ce résultat aux milieux poreux partiellement gelés.

6.2.2 Mesure de la permittivité des constituants du milieu poreux

6.2.2.1 Mesure de la permittivité de la matrice solide

La permittivité de la matrice solide est déterminée par analyse inverse sur un test à sec. Soit, en

³⁴ Dans le cas de l'échantillon partiellement séché, ε_f est estimé par (6.7)

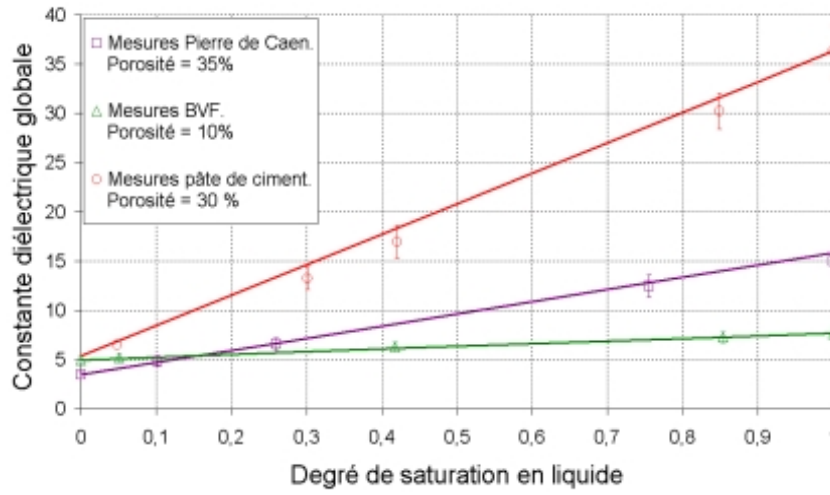


Figure 6.2: Comparaison du modèle de Lichtenecker tri-phasique (traits pleins) avec les résultats expérimentaux en séchage.

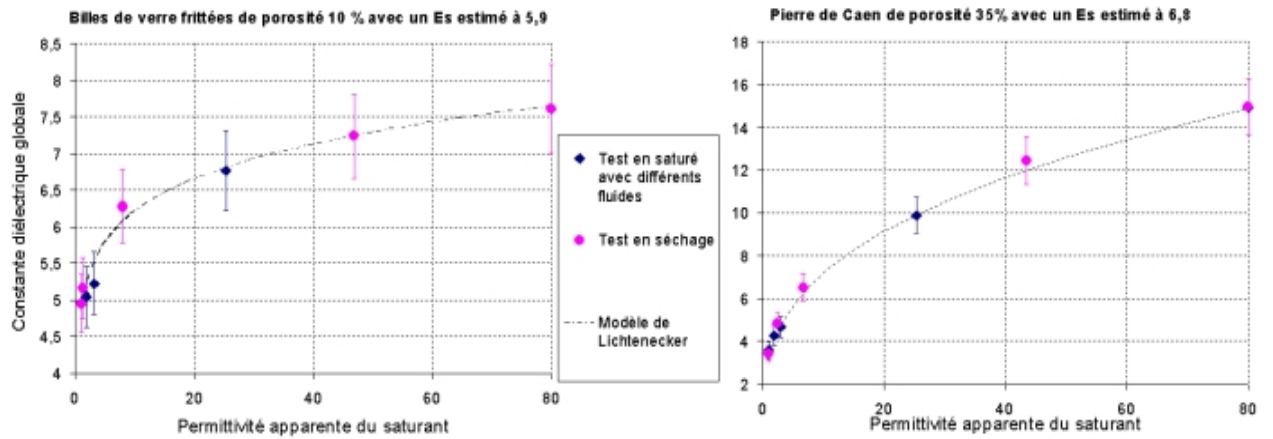


Figure 6.3: Vérification expérimentale de la séparation d'échelle par comparaison des courbes ε fonction de ε_f obtenues directement sur des échantillons saturés par un seul fluide avec celles estimées à partir d'un test de séchage où $\varepsilon_f = S_l \varepsilon_l^\phi + (1 - S_l) \varepsilon_a^\phi$.

notant ϕ la porosité du matériau poreux, ε_{sec} sa constante diélectrique apparente sèche et ε_m la constante diélectrique de la matrice, (6.9) donne, en posant $\varepsilon_a = 1$:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{\text{sec}}^{\frac{1}{1-\phi}} \quad (6.10)$$

avec la précision :

$$\frac{\Delta \varepsilon_m}{\varepsilon_m} = \frac{1}{1-\phi} \left(\frac{\Delta \varepsilon_{\text{sec}}}{\varepsilon_{\text{sec}}} + \frac{\Delta(1-\phi)}{1-\phi} \ln(\varepsilon_{\text{sec}}) \right) \quad (6.11)$$

Prenons $\Delta \varepsilon_{\text{sec}}/\varepsilon_{\text{sec}} = 1\%$, $\Delta(1-\phi)/(1-\phi) = 2\%$ pour les pâtes de ciment et $0,5\%$ sur les matériaux modèles³⁵. La précision sur ε_m est ainsi évaluée à 6% pour les pâtes de ciment et à 3% pour les matériaux modèles avec $\varepsilon_{\text{sec}} = 5$ et $\phi = 0,3$, ce qui est suffisant dans le cadre de notre étude.

Comme le montre la figure 6.4, les résultats obtenus sur des échantillons de pâte de ciment (E/C=0.5), pierre de Caen, billes de verre frittées et argile exhibent une très légère variation de ε_m avec la température. En fait, il se pourrait que le séchage à 50°C ne permette pas l'évaporation de l'eau fortement liée aux parois du réseau poreux.

Pour les pâtes de ciment, l'évolution de la permittivité du squelette est sensiblement plus importante que pour les matériaux modèles testés (pente moyenne de $0,0278^\circ\text{C}^{-1}$ contre $0,0092^\circ\text{C}^{-1}$ pour les PC C, $0,0077^\circ\text{C}^{-1}$ pour l'argile et $0,0011^\circ\text{C}^{-1}$ pour les BVF A). Ce comportement pourrait être expliqué par la nature même du ciment, dans lequel il est difficile de faire la part entre la matrice solide et l'eau combinée. Notons également que ε_m varie sensiblement d'une pâte de ciment à l'autre (valeurs pouvant aller de 8.5 à 15 pour des pâtes matures de rapport E/C variant de 0.35 à 0.5).

6.2.2.2 Mesure de la permittivité de la solution interstitielle

La constante diélectrique de la solution interstitielle ε_e est estimée par analyse inverse par le biais de (6.9) :

$$\varepsilon_e = \left(\frac{1}{S_l} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m^{1-\phi}} + \left(1 - \frac{1}{S_l} \right) \right)^{1/\phi} \quad (6.12)$$

³⁵ La grande erreur relative sur ϕ pour les pâtes de ciment est principalement due à l'incertitude sur le volume total de l'échantillon induite par le manque de précision de la scie utilisée lors de la confection.

La précision sur la valeur de ε_l est estimée à :

$$\Delta (S_l \varepsilon_e^\phi) = \Delta \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m^{1-\phi}} \right) + \Delta S_l \quad (6.13a)$$

avec

$$\Delta \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m^{1-\phi}} \right) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m^{1-\phi}} \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} + \Delta \phi \ln(\varepsilon_m) + (1 - \phi) \frac{\Delta \varepsilon_m}{\varepsilon_m} \right) \quad (6.13b)$$

$$\text{et } \Delta (S_l \varepsilon_e^\phi) = S_l \varepsilon_e^\phi \left(\frac{\Delta S_l}{S_l} + \phi \frac{\Delta \varepsilon_e}{\varepsilon_e} + \Delta \phi \ln \varepsilon_e \right) \quad (6.13c)$$

Nous prendrons $\Delta \varepsilon / \varepsilon = 1\%$ (pour $\varepsilon \approx 10$), $\Delta \phi / \phi \approx 5\%$ pour les pâtes de ciment et 1% pour les matériaux modèles tandis que $\Delta S_l = S_l \Delta m / m \approx S_l \times 0,001$. Pour $S_l = 1$, $\varepsilon \approx 10$, $\varepsilon_m \approx 5$ et $\phi \approx 0,3$, nous obtenons dans le cas des matériaux modèles une erreur relative $\Delta \varepsilon_e / \varepsilon_e$ de 25% pour $\varepsilon_e = 3$ et 15% pour $\varepsilon_e = 200$. L'erreur est donc importante sans pour autant interdire une quantification grossière de la constante diélectrique de la solution confinée dans le matériau poreux modèle.

Pour les pâtes de ciment, la précision est d'environ 60% pour $\varepsilon_e = 3$ et 45% pour $\varepsilon_e = 200$. Il apparaît donc que *l'étude qui suit sur la constante diélectrique de la solution interstitielle de la pâte de ciment est avant tout qualitative.*

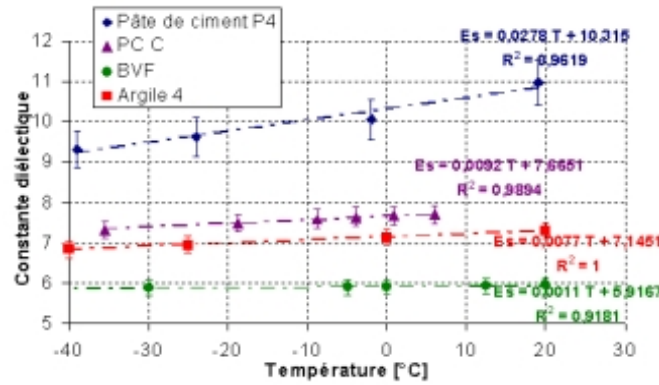


Figure 6.4: Evolution de la constante diélectrique du squelette estimée par le modèle de Lichtenecker (avec $\alpha = 0$) à l'échelle matrice/pore en fonction de la température.

Comportement diélectrique hors milieu poreux : nous avons utilisé pour cette étude un cristalliseur en verre³⁶ (cf. figure 6.5a). Un premier test a été réalisé en remplissant le cristalliseur

³⁶ Le verre utilisé a une constante diélectrique de 4,95 qui est indépendante de la température. Cette propriété a été vérifiée expérimentalement par un test à vide.

d'eau distillée et un second en le remplissant de solution fortement alcaline (ou solution de gâchage). Le mode d'obtention de cette solution est reportée en annexe C.2. Pour remonter de la constante diélectrique globale du cristalliseur à celle du fluide le remplissant, nous avons utilisé un modèle serie-parallèle (cf. figure 6.5b). Les résultats obtenus, comparés au comportement théorique de l'eau libre [74] sont reportés en figure 6.6.

Pour l'eau distillé, nous observons que l'ordre de grandeur est respecté. Cependant, la barre d'erreur est si importante que nous ne pouvons rien conclure sur l'influence de la température sur le comportement diélectrique. Pour l'eau fortement alcaline, une amplification diélectrique est observée (≈ 210 contre ≈ 80 pour l'eau distillée).

Comportement de la solution interstitielle d'un matériau poreux saturé : Les résultats obtenus sur les matériaux poreux modèles testés (Billes de verre frittées, Argile et pierre de Caen) sont reportés en figure 6.7A. Pour les billes de verre frittées, de la même manière que pour les tests en milieu non confiné, l'ordre de grandeur de la constante diélectrique de l'eau est respecté mais aucune conclusion ne peut être émise vis-à-vis de l'influence de la température. Pour la pierre de Caen et l'Argile, la baisse de la constante diélectrique comparée à celle de l'eau pure s'explique par la présence d'ions en solution (dans le cas de la pierre de Caen, la présence d'ions Ca^{2+} et OH^- en solution provient de la décalcification du calcaire due à dissolution du dioxyde de carbone de l'air dans le fluide interstitiel).

A l'opposé, pour les pâtes de ciment (cf. figure 6.7B), comme c'est le cas pour les tests en milieu non confiné, la constante diélectrique mesurée à 20°C est largement supérieure à celle de l'eau distillé (de 150 à 250 contre 80). En outre, ce comportement n'est pas stable dans le temps : plus le laps de temps est long entre la saturation du matériau et le test et plus la constante diélectrique ainsi que sa dépendance en température sont importantes. Cette amplification diélectrique semble, de prime abord, en désaccord avec l'analyse faite au §5.1.3.3. Cependant, une étude menée par [15] montre que l'effet diélectrique dû aux espèces polaires provenant de la dissolution des ions peut résulter en une augmentation apparente de la constante diélectrique de la solution. La conséquence de cet effet est schématisé en figure 6.8 : Le cas "c" correspond au diagramme Cole-Cole classique d'une solution aqueuse dans laquelle aucune espèce polaire n'est produite par la dissolution des ions. Dans les cas "a" et "b", où une création d'espèces polaires à lieu, un arc de cercle supplémentaire, caractérisant l'amplification diélectrique, est

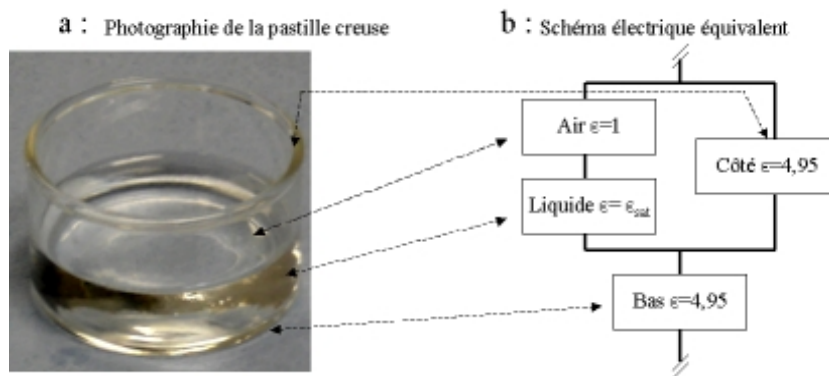


Figure 6.5: Photographie du cristalliseur en verre (a) et sa représentation par un schéma électrique équivalent (b).

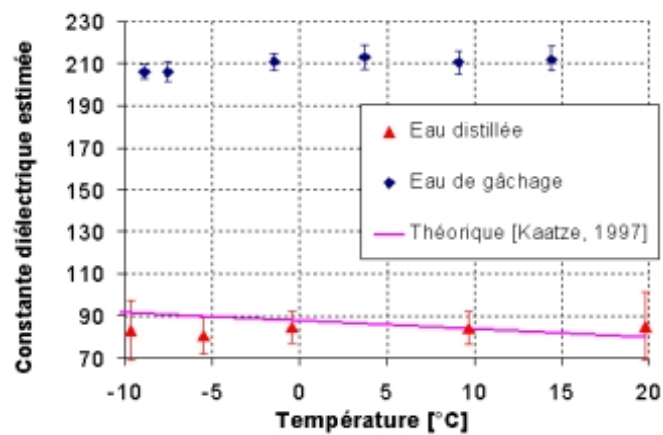


Figure 6.6: Estimation de la constante diélectrique de l'eau distillée et d'une solution alcaline en fonction de la température

visible pour les basses fréquences (relaxation de Debye comprise entre 10 et 100 GHz). Pour s'affranchir de cet effet parasite, il faudrait faire les mesures à une fréquence supérieure à celle de la relaxation des ces espèce polaire formées (de 10 à 100 GHz), ce qui n'est pas envisageable dans le cadre de notre étude.

De plus, la variation de la constante diélectrique avec la température s'inverse dans le cas de la solution interstitielle du ciment. Cette observation, confortée par les travaux de [83], peut s'expliquer par le remplacement quasi-total de l'eau libre par les ions hydratés, dont le comportement diélectrique diffère de celui de l'eau.

Effet du confinement sur la constante diélectrique de la solution interstitielle : Le modèle BJH (proposé par Barrett, Joyner et Halenda en 1951 [14] et explicité en annexe C.4) permet d'établir un lien entre l'humidité relative de l'adsorbat ($P/P_0 = hr$) et le rayon du pore dans lequel la fixation se produit (R), l'indice g faisant référence à la vapeur d'eau :

$$R(hr) = -\frac{1}{\rho_l} \frac{2 \bar{\gamma}_{lg} M_g}{R T \ln(hr)} + 8,34 hr + 0,6296 + \frac{0,2309}{1,015 - hr} [\text{\AA}] \quad (6.14)$$

avec R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température en Kelvin, M_g la masse molaire de l'adsorbat (soit $M_g = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ pour l'eau) et $\bar{\gamma}_{lg}$ la tension de surface liquide-vapeur de l'eau ($\bar{\gamma}_{lg} = 78 \text{ mN/m}$ [38]). Plus R sera petit, plus l'état de confinement global de la solution interstitielle sera grand. L'effet du confinement sur la constante diélectrique de la solution interstitielle a ainsi été évaluée par analyse inverse sur des pâtes de ciment maintenues dans des ambiances à humidité contrôlée (33%, 44%, 55% et 85%) pendant plus de 6 mois.

Les caractéristiques des échantillons utilisés est reportée au tableau 6.2. La constante diélectrique de chaque échantillon a été mesurée à 20°C, 5°C, -7°C et -15°C. Notons que conformément aux expériences précédemment réalisées par [77], la température de premier gel de pâtes maintenues dans une humidité inférieure à 90% semble être abaissée aux alentours de -40°C³⁷. Nous pourrions ainsi supposer que quelque soit la température de test (de -15°C à 20°C), le milieu poreux ne sera rempli que d'eau liquide et d'air (i.e. air sec + vapeur d'eau).

Les résultats obtenus, reportés en figure 6.9, montrent que la constante diélectrique apparente

³⁷ Aucune hystérésis entre le gel et le dégel n'est observée jusqu'à des températures avoisinant -40°C.

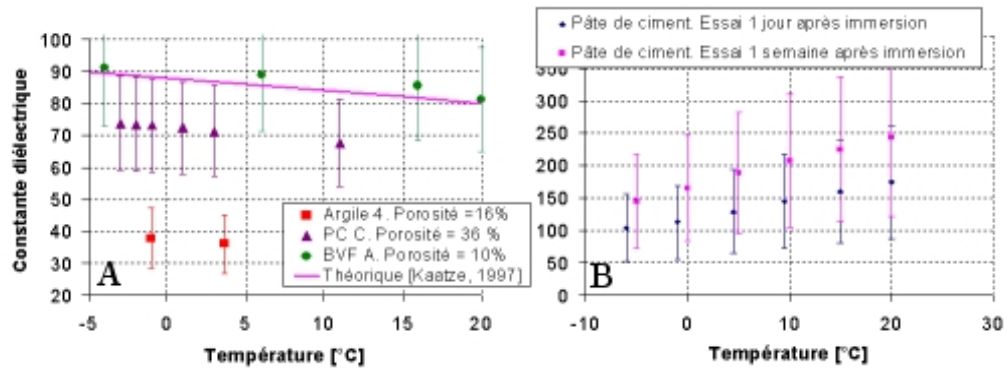


Figure 6.7: Estimation de la constante diélectrique de la solution interstitielle des matériaux modèles (A) et d'une pâte de ciment (B) en fonction de la température.

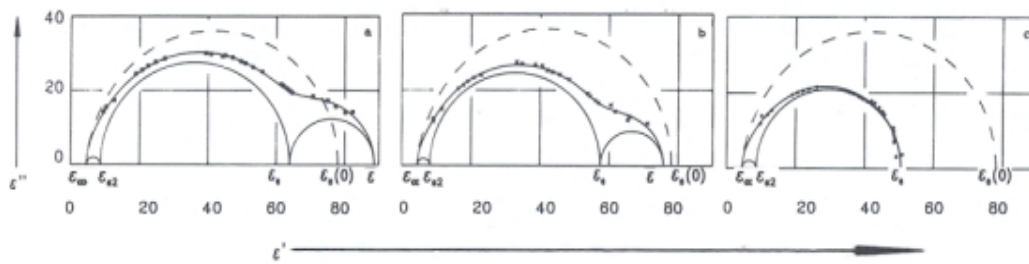


Figure 6.8: Diagramme Cole-Cole des trois type de comportement des solutions electrolytiques.

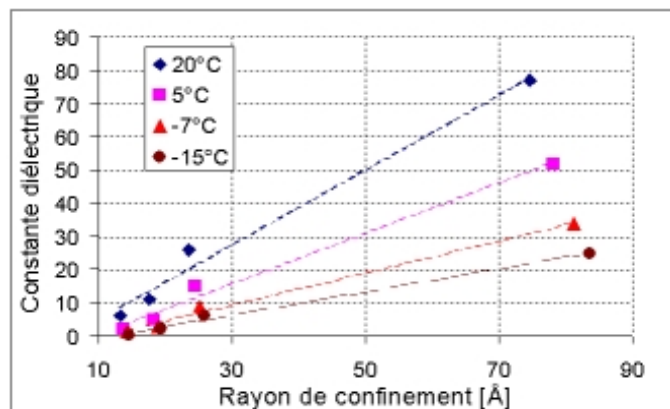


Figure 6.9: Estimation de l'évolution de la constante diélectrique de l'eau avec le confinement et la température.

a tendance à baisser avec le confinement. En fait, plus le rayon de confinement est faible, plus l'effet des forces d'adsorption de l'eau sera prépondérant. Ainsi, la fréquence de relaxation diélectrique de l'eau adsorbée étant plus faible que celle de l'eau libre et se rapprochant de celle de la glace [94], la diminution de la constante diélectrique apparente de la solution interstitielle avec le confinement semble logique.

Conclusion : La constante diélectrique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment est différente de celle de l'eau libre. De plus, elle dépend de la température, du confinement et de la concentration en ions, paramètres évoluant lors d'un cycle de gel-dégel. Par conséquent, la prédiction de la constante diélectrique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment apparaît hors de portée dans le cadre de cette étude.

6.2.2.3 Mesure de la permittivité de la glace

L'analyse de la glace a été réalisée de la même manière que celle de la solution interstitielle.

Hors milieu poreux : Les résultats obtenus avec le cristallisateur en verre initialement saturé en eau distillée sont reportés en figure 6.10. Nous observons que l'ordre de grandeur est respecté (environ 3) et que, conformément aux données obtenues dans la littérature [17], la constante diélectrique de la glace est quasiment constante avec la température.

En milieu confiné : Afin d'étudier le comportement de la glace en milieu confiné, nous avons utilisé quatre matériaux poreux modèles de porosité différente (Pierre de Caen, Grès, Argile et Billes de verre frittées) (cf. figure 6.11A). Contrairement à l'étude de la solution interstitielle, quelque soit le matériau testé, les résultats sont sensiblement les mêmes. Cependant, la constante diélectrique mesurée est inférieure à celle de la glace en milieu non confiné (environ 2 contre 3,1).

Influence de l'alcalinité de la solution : Afin de voir si l'alcalinité de la solution a une influence sur la constante diélectrique de la glace formée, nous avons comparé le comportement, pour les basses températures, entre une pierre de Caen saturée (PCB) soit par de l'eau distillée soit par de la solution fortement alcaline (solution de gâchage, cf annexe C.2). Les résultats, reportés en figure 6.11B, montrent que les deux tests tendent vers une constante diélectrique d'environ 2. La diminution progressive de la constante diélectrique observée dans le cas de

la pierre de Caen saturée en eau alcaline est due au gel progressif des gouttelettes fortement ionisée emprisonnées dans le cristal de glace [97].

Conclusion : Au vu des résultats obtenus, nous pouvons estimer que la constante diélectrique apparente de la glace en milieu confiné est voisin de 2.

6.2.3 En résumé

Nous avons étudié dans cette section la possibilité de prédire la constante diélectrique d'un matériau poreux par un modèle d'analyse multi-échelles. Nous avons opté pour un schéma d'homogénéisation simple et souvent utilisé dans le domaine des diélectriques pour les géomatériaux, basé sur la théorie des milieux effectifs : Le modèle de Lichtenecker.

Dès lors, la connaissance des constantes diélectriques des différentes phases du milieu poreux, ainsi que leur évolution au cours du gel est devenu indispensable. Cette étude a abouti aux conclusion suivantes :

- Dans le cas des matériaux cimentaires, la permittivité de la matrice solide, définie comme le matériau séché à 50°C en présence de gel de silice, augmente légèrement avec la température et est sensiblement dépendante du matériau testé;
- La permittivité de la solution interstitielle varie fortement avec la température, la concentration en ions et le confinement. Dès lors, il devient délicat de prédire son comportement dans le cas d'une pâte de ciment, étant donné qu'il dépend de paramètres difficilement contrôlables³⁸ et mesurables;
- La permittivité de la glace est apparue comme relativement constante. Cependant nous avons obtenu une valeur d'environ $2 \pm 0,5$ en milieu poreux, légèrement inférieure à la valeur hors milieu poreux (environ 3).

Dans le cas des pâtes de ciment, la prédiction théorique du comportement diélectrique des différentes phases du milieu poreux apparaît délicat, notamment par la grande variabilité du comportement diélectrique de la solution interstitielle d'un échantillon à l'autre. Cette dernière sera donc estimée expérimentalement par le biais de tests sur des échantillons secs et saturés.

³⁸ Comme la cinétique des réactions chimiques avec la matrice (ex : décalcification) et avec l'extérieur (ex : dissolution du CO₂).

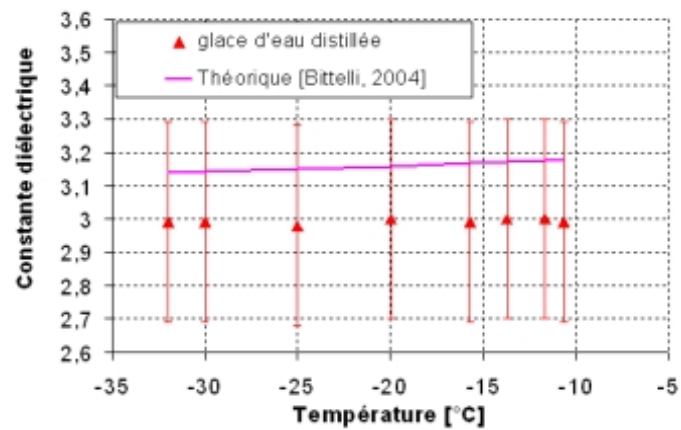


Figure 6.10: Estimation de la constante diélectrique de la glace formée à partir d'eau distillée ou de solution de gachage.

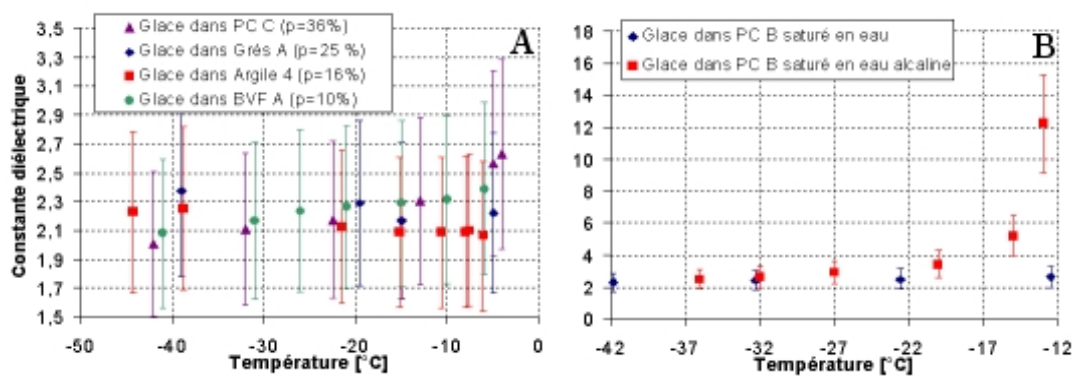


Figure 6.11: Constante diélectrique de la glace d'eau distillée (A) ou de solution de gachage (B) formée dans un milieu poreux modèle.

6.3 Méthode d'analyse mixte

La constante diélectrique de la solution interstitielle varie fortement lors de cycles de séchage-imbibition ou de gel-dégel. L'enjeu de cette partie est de mettre en évidence l'existence d'une relation empirique simple permettant de traduire ces variations à l'échelle macroscopique.

Notation : Dans la suite du raisonnement ε_{la} fera référence à la constante diélectrique d'un matériau poreux partiellement séché et non gelé tandis que ε_{lc} sera utilisé pour désigner celle d'un matériau poreux partiellement gelé.

6.3.1 Prise en compte de l'évolution de la constante diélectrique de l'eau avec la température

6.3.1.1 Variation de ε_{la} avec la température pour un degré de saturation fixé

Nous avons testé des pastilles d'argile et des pâtes de ciment. Les degrés de saturation ont été fixés par immersion dans une ambiance à HR contrôlée (0%, 33%, 55%, 85% et 100%) après un séchage à 50°C³⁹.

Les tests ont été menés de 20°C à la température de première apparition de gel (soit -5°C pour les pastilles d'argile et pour la pâte conservée en ambiance HR100% et -40°C pour les autres). Dans chacun des cas, la relation obtenue entre la constante diélectrique globale et la température est quasiment linéaire et aucune hystérésis n'est observée entre le gel et le dégel (courbes reportées en annexe C.6). Par conséquent, nous supposons qu'en l'absence de modification de la saturation en eau liquide, la variation de la constante diélectrique globale est linéaire pour des températures variant de -40°C à 20°C. La pente et l'ordonnée à l'origine dépendent en revanche de l'état de saturation du matériau. Soit :

$$\left. \frac{\partial \varepsilon_{la}}{\partial T} \right|_{S_l} = a(S_l) \quad (6.15a)$$

De plus, le tracé des valeurs de $a(S_l)$ obtenues en fonction de la saturation des échantillons testés donne une relation linéaire (cf. figure 6.12). Nous poserons alors :

$$a(S_l) = \alpha_{S_l} S_l + \beta \quad (6.16a)$$

Dans le cas de l'argile, nous obtenons $\alpha_{S_l} = -0,0071$ et $\beta = 0,0065$ tandis que les tests sur la

³⁹ Pour l'argile, les humidités relatives de 33% et 55% ont conduit au séchage complet de l'échantillon.

pâte de ciment de rapport E/C=0,5 donnent $\alpha_{S_l} = 0,2270$ et $\beta = 0,0011$.

6.3.1.2 Variation de ε_{la} avec le degré de saturation pour une température fixée

Pour évaluer la variation de ε avec le degré de saturation pour une température fixée, nous avons effectué des tests de séchage à différentes températures (6 tests de 20°C à -5°C). Comme nous l'avons vu au §6.2.1.3 de tels tests donnent une relation linéaire entre la constante diélectrique globale et la saturation dont la pente varie avec la température (courbes reportées en annexe C.6). Soit :

$$\left. \frac{\partial \varepsilon_{la}}{\partial S_l} \right|_T = b(T) \quad (6.16b)$$

De plus, le tracé des valeurs de $b(T)$ obtenues en fonction de la température à laquelle a été effectué le séchage des pâtes testées donne une relation linéaire (cf. figure 6.13). Nous poserons alors :

$$b(T) = \alpha_T T + \gamma \quad (6.17a)$$

Dans le cas de l'argile, nous obtenons $\alpha_T = -0,0069$ et $\gamma = 3,9272$ tandis que les tests sur la pâte de ciment de rapport E/C=0,5 donnent $\alpha_T = 0,2268$ et $\gamma = 20,158$.

6.3.1.3 Conclusion

La comparaison des valeurs numériques obtenues pour α_{S_l} et α_T met en évidence la symétrie de type maxwell $\frac{\partial^2 \varepsilon_{la}}{\partial T \partial S_l} \approx \frac{\partial^2 \varepsilon_{la}}{\partial S_l \partial T} = \alpha$, ce qui confirme l'existence d'une relation reliant uniquement ε_{la} , S_l et T . La combinaison de (6.15a), (6.16a), (6.16b) et (6.17a) nous donne finalement :

$$\varepsilon_{la} = \alpha T S_l + \beta T + \gamma S_l + \delta \quad (6.18)$$

avec $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ des constantes intrinsèques à chaque matériau testé (dépendant notamment de sa porosité, de la constante diélectrique de ses composants, de sa géométrie). Comme le montre la figure 6.14, ces quatre constantes peuvent être déterminées par le biais d'un test de gel-dégel à sec ($S_l = 0$) et de la partie située avant le premier gel d'un test en saturé ($S_l = 1$). En effet, l'étude en saturé, avant le premier gel, nous donne la relation :

$$\varepsilon_{la}(S_l = 1, T) = \varepsilon_{lc}(S_l = 1, T) = (\alpha + \beta) * T + (\gamma + \delta) \quad (6.19)$$

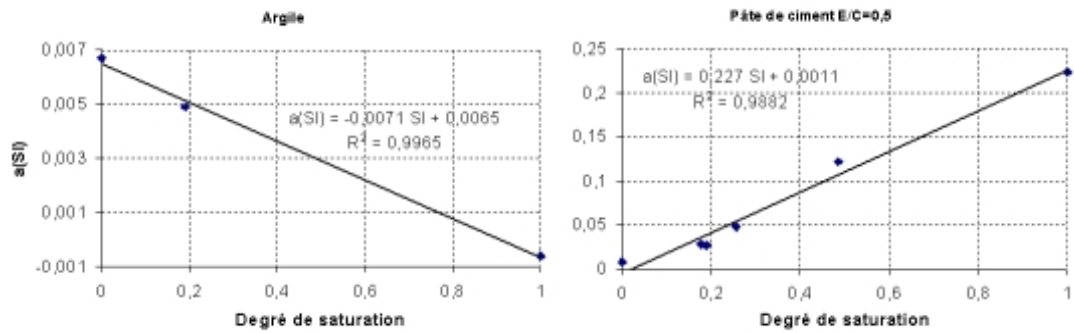


Figure 6.12: Evolution de la pente caractéristique du comportement diélectrique d'un échantillon soumis à une évolution de température en fonction sa saturation.

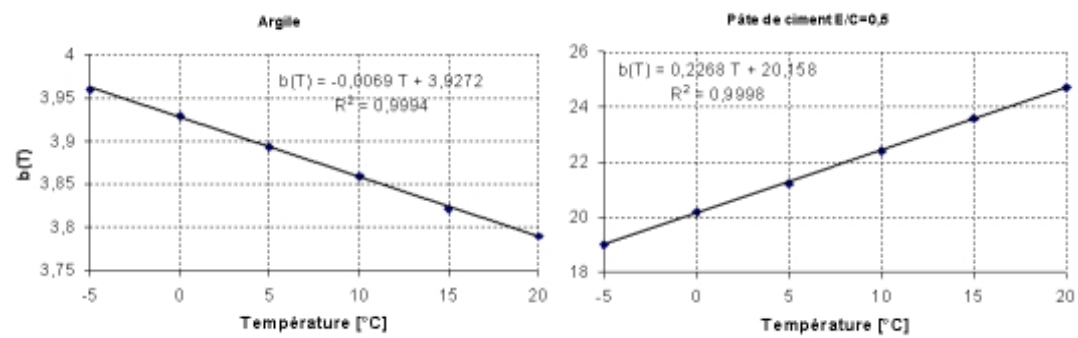


Figure 6.13: Evolution de la pente caractéristique d'un test de séchage en fonction de la température.

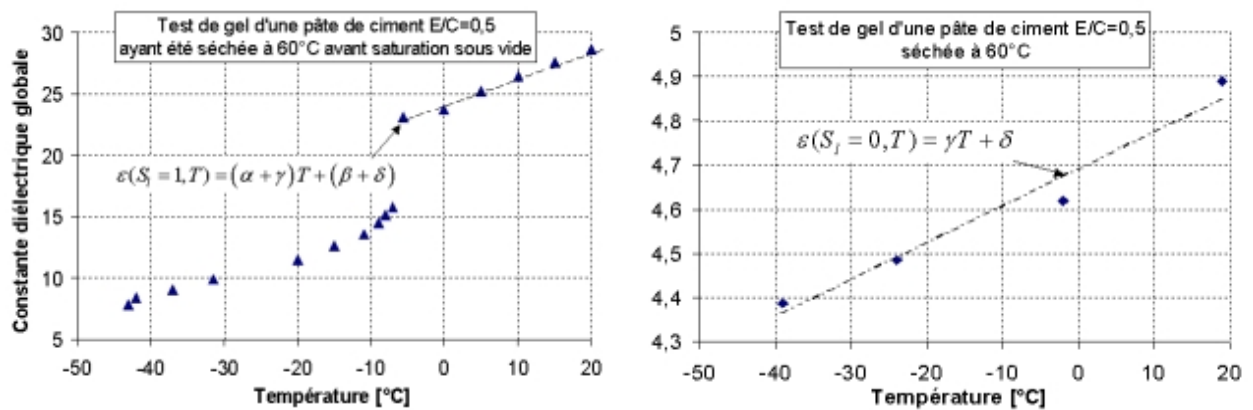


Figure 6.14: Méthode de détermination des coefficients α , β , γ , δ de (6.18)

tandis que l'étude à sec nous donne :

$$\varepsilon_{la}(S_l = 0, T) = \beta * T + \delta \quad (6.20)$$

6.3.2 Prise en compte de la différence entre la constante diélectrique de l'eau et de la glace

Nous supposons que la différence entre $\varepsilon_{la}(S_l, T)$ et $\varepsilon_{lc}(S_l, T)$ est uniquement due à l'écart entre la constante diélectrique de l'air (ε_a) et de la glace (ε_c). Partant de cette hypothèse, (6.9) appliqué à ε_{la} et ε_{lc} , avec $S_c = S_a = 1 - S_l$, donne :

$$\varepsilon_{lc} = \varepsilon_{la} + \varepsilon_m^{1-\phi} (1 - S_l) (\varepsilon_c^\phi - \varepsilon_a^\phi) \quad (6.21)$$

De plus, sachant que $\varepsilon_{air} = 1$, la combinaison de (6.9) et (6.18) donne :

$$\varepsilon_m^{1-\phi} = \varepsilon_{la}(S_l = 0, T) = \beta T + \delta \quad (6.22)$$

La substitution de (6.18) et (6.22) dans (6.21) donne finalement :

$$\varepsilon_{lc} = A S_c T + B T + C S_c + D \quad (6.23)$$

avec :

$$A = \beta (\varepsilon_c^\phi - 1) - \alpha; B = \alpha + \beta \quad (6.24)$$

$$C = \delta (\varepsilon_c^\phi - 1) - \gamma; D = \gamma + \delta \quad (6.25)$$

Le calcul de (6.23) requiert la valeur de la constante diélectrique de la glace. Afin de rester cohérent avec l'analyse faite précédemment, nous prendrons $\varepsilon_c = 2$.

6.4 Conclusion sur le mode d'analyse des résultats

Conformément à ce qui précède, la méthode d'analyse retenue est :

- (1) Mesure du diamètre (D) et de l'épaisseur (e) de l'échantillon, déduction du volume de l'échantillon (V);
- (2) Saturation de l'échantillon sous vide et obtention de la masse saturée m_{sat} ;
- (3) Test de l'échantillon saturé en gel-dégel. Obtention de $\varepsilon_{lc}(T)$ et de $\varepsilon_{lc}(S_l = 1, T) = \varepsilon_{la}(S_l = 1, T)$;

- (4) Séchage de l'échantillon à l'étuve à 50°C ⁴⁰ jusqu'à masse constante et relevé de la masse sèche (m_{sec});
- (5) Test de l'échantillon sec en gel-dégel. Obtention de $\varepsilon_{la}(S_l = 0, T)$;
- (6) Calcul de la porosité : $\phi = (m_{\text{sat}} - m_{\text{sec}}) / (\rho_l V)$ et des coefficients A, B, C, D de (6.23);
- (7) Calcul de la relation $S_c - \varepsilon$ en combinant $\varepsilon_{lc}(T)$ et (6.23).

⁴⁰ Dans la pratique, nous avons également effectué des séchages à 70°C , les séchages à 50°C étant trop longs (2 à 3 semaines au lieu de 5 jours).

Chapitre 7

Résultats et utilisation de la méthode capacitive

Le dispositif expérimental mis au point, couplé à l'analyse des résultats développée au chapitre 6, permet de connaître l'évolution de la proportion volumique de glace dans un milieu poreux lorsque la température varie. Dans ce chapitre, nous allons vérifier la cohérence des résultats ainsi obtenus en les comparant à des données issues de la littérature sur le même type de matériaux. Pour cette étude, des matériaux modèles (pierres de Caen, billes de verre frittées et argiles) et des pâtes de ciment de rapport $E/C=0,5$ (série P5) et $E/C=0,4$ (série P4) ont été utilisés.

Ces dernières ont été gâchées suivant le protocole reporté en annexe C.2. Après démoulage (au bout de 24 heures), les échantillons sont maintenus dans une ambiance à humidité relative supérieure à 95%. Ils sont ensuite découpés à la dimension voulue et conservés dans de l'eau saturée en chaux jusqu'au test. Chaque série a été caractérisée par des tests de porosimétrie à mercure⁴¹ et de sorption-désorption par analyse gravimétrique (cf. §7.2.2.1). Avant d'être testés, certains échantillons (d'indice d) ont été séchés dans une étuve à 70°C puis resaturés sous vide. Un échantillon (P4-3) a été séché dans une ambiance à humidité contrôlée de 11% pendant 6 mois avant d'être resaturé puis testé. Les caractéristiques de l'ensemble des matériaux utilisés dans cette étude (volume de l'échantillon (V), porosité à l'eau (ϕ) et rayon moyen de pore obtenu par porosité au mercure (R_{moy})) sont reportées au tableau 7.1.

	Pierre de Caen	BVF	Argile	P4-1d	P4-2	P4-3	P5-1d	P5-2
V [cm ³]	12,4	19,7	17,9	15,9	15,8	18,5	17,7	18,2
ϕ [%]	39	9	16	30	31	26	36	35
R_{moy} [nm]	300	120	-	35,89	16,62	37,91	-	19,70
E/C	-	-	-	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5

Tableau 7.1: Caractéristique des matériaux poreux utilisés pour les tests de gel-dégel

De plus, nous avons vu en partie II que la température de changement de phase en milieu poreux dépend du confinement. Ainsi, nous verrons comment relier la courbe $S_c - T$ à la distribution de tailles de pores et à la surface spécifique. Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus par la méthode BJH. Enfin, nous utiliserons les courbes $S_c - T$ obtenus pour estimer l'énergie des interfaces liquide-glace lors d'un cycle de gel-dégel

⁴¹ Tests réalisés par l'équipe de la division BCC du LCPC.

7.1 Proportion de glace formée en milieu poreux

7.1.1 Résultats obtenus

7.1.1.1 Analyse de la courbe de gel des matériaux modèles

Les pierres de Caen (figure 7.1), billes de verre frittées et argiles (reportées en annexe C.7) testées présentent des courbes $S_c - T$ similaires. Aucun gel n'est observé jusqu'à une température T_{gel} (comprise entre -3 et -5°C) à laquelle toute l'eau contenue dans le matériau gèle. Le dégel, quant à lui, se produit à $0,5^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$.

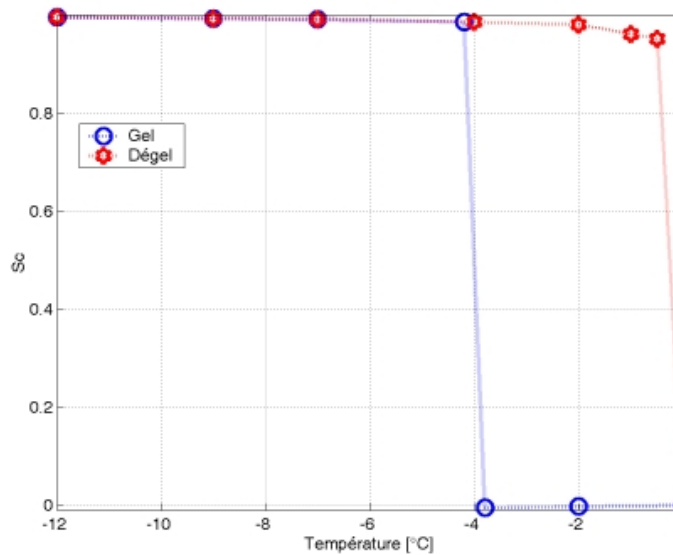


Figure 7.1: Courbe $S_c - \theta$ pour une pierre de Caen de type PCB.

Compte tenu des tailles de pores obtenues par porosité à mercure (supérieure à 100 nm), l'équilibre des phases liquide-glace des matériaux modèles est proche de 0°C (application de la relation (3.29)). Sans surprise, nous observons ainsi que le dégel se produit à la température d'équilibre tandis qu'un retard à la solidification est observé lors du processus de gel. Ainsi, T_{gel} ne correspond pas à une température d'équilibre des phases mais à celle de cessation de surfusion de l'eau contenue dans le réseau poreux des matériaux modèles.

Notons que ces résultats sont en accord avec les observations faites par Zuber [142] sur des billes de verre frittées et Djaballah Masmoundi sur les pierres de Caen [41].

7.1.1.2 Analyse de la courbe de gel/dégel des matériaux à matrice cimentaire

La tendance globale pour les pâtes de ciment de rapport $E/C=0,5$ (figure 7.3) et $E/C=0,4$ (figure 7.2) est une variation quasiment linéaire de S_c avec la température, excepté au voisinage de 3 températures particulières en gel (aux alentours de -8°C , -25°C et -43°C) et d'une température en dégel (proche de -3°C) où une variation brutale est observée. La variation linéaire correspond à un gel (resp. dégel) progressif de l'eau contenue dans les pores connectés. La variation brutale traduit un changement de phase eau/glace important.

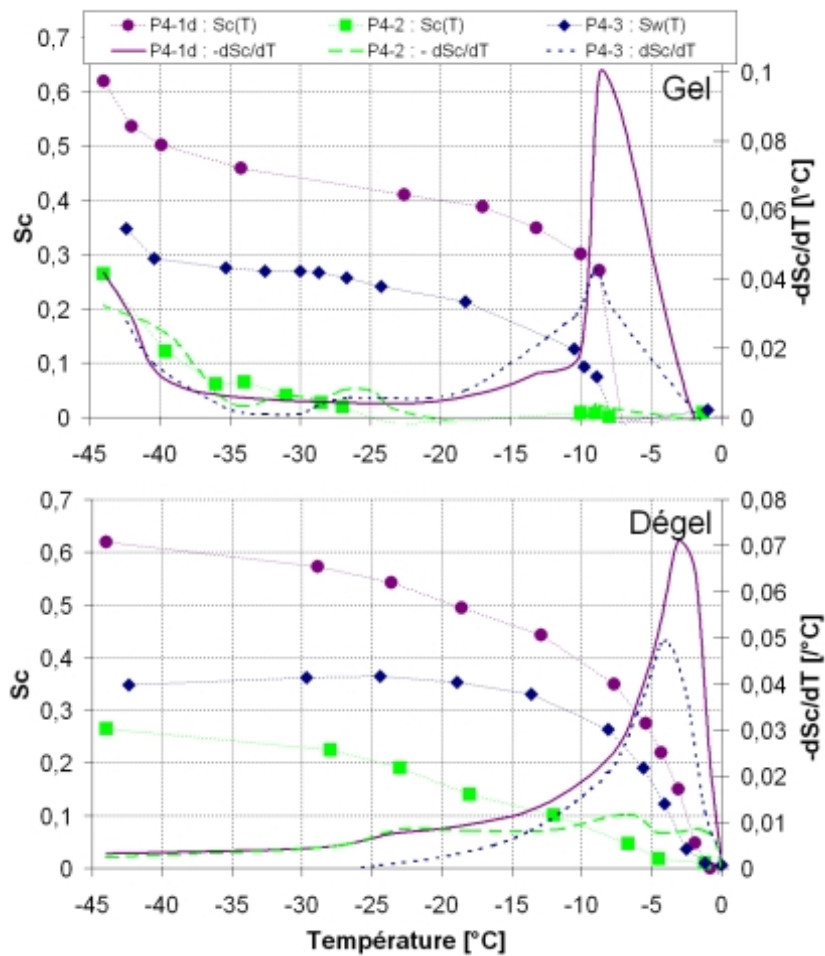


Figure 7.2: Courbes $S_c - \theta$ et $\partial S_c / \partial \theta - \theta$ pour des pâtes de ciment de rapport $E/C=0,4$ ayant suivi une cure différente.

Néanmoins, le comportement diffère sensiblement suivant le mode de cure de l'échantillon. Pour les échantillons séchés puis resaturés (P4-1d et P5-1d), bien que les pics de gel à environ -10°C et -40°C soient présents, nous n'observons pas de formation importante de glace aux

alentours de -20°C . Pour l'échantillon séché à $\text{HR}=11\%$ (P4-3), les trois pics de gel, d'amplitude comparable, sont observés. Pour les échantillons jamais séchés, (P4-2 et P5-2), le pic de premier gel disparaît quasiment au profit des deux autres. Ces comportements sont en accord avec les tests effectuées sur des pâtes de ciment en DSC par [84, 18] et en DTA par [77]. En fait, nous avons vu au chapitre 4 que la propagation du cristal de glace lors du gel se fait par l'entrée des pores. Ainsi, la réduction du pic de gel à -40°C au profit des deux autres pour les pâtes séchées puis resaturées peut s'expliquer par la fissuration qui, lors du séchage, tend à augmenter le rayon d'entrée des pores et donc à faciliter la propagation du gel.

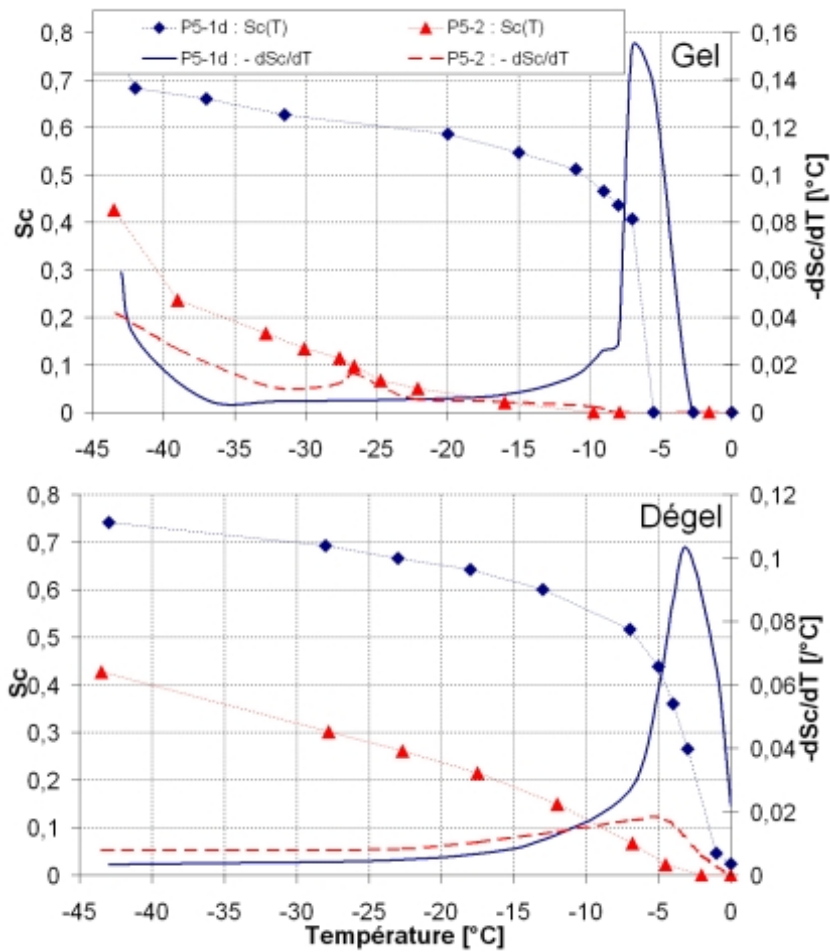


Figure 7.3: Courbes $S_c - \theta$ et $\partial S_c / \partial \theta - \theta$ pour des pâtes de ciment de rapport $E/C=0,5$ ayant suivi une cure différente.

7.1.2 Comparaison avec les résultats d'un calorimètre basse température

Les résultats de cette étude ont été comparé à ceux obtenus par calorimétrie basse température

Ref.	P4-1d	P4-2	P4-3	P5-1d	P5-2	[115]		[9]	
W/C	0.4			0.5		0.4	0.5	0.4	0.4
Cond.	70°C	$hr > 95\%$	$hr 11\%$	70°C	$hr > 95\%$	97°C	100% hr	100% hr	$rh 11\%$
T_1 [°C]	-8	*	-8	-5	-10	-10	-5	*	-10
w_1 [%]	3,8	*	0,9	6,7	0,3	?	?	*	2
T_2 [°C]	*	-28	-28	*	-27	*	-25	-25	-25
w_2 [%]	*	0,4	3,3	*	2	*	?	0,5	3
T_3 [°C]	-44	-45	-43	-42	-40	-40	-43	-40	-42
w_3 [%]	8,6	3,5	4,2	12,2	7,0	12	7	2,5	4,5

Tableau 7.2: Résultats de gel-dégel pour des pâtes de ciment de rapport E/C=0,5 et E/C=0,4 par méthode capacitive et calorimétrie basse température.

sur le même type d'échantillons. La saturation en glace dépend de la masse de l'échantillon sec⁴² qui varie notablement avec la méthode de séchage utilisée [55]. Par conséquent, les comparaisons seront faites sur la base de la teneur en glace $w_c = m_c/m_{sat}$ avec m_c la masse de glace et m_{sat} la masse de l'échantillon saturé. Le tableau 7.2 présente pour chaque échantillon les températures de pics de gel (T_i) et la teneur en glace (w_i) concernée par chaque T_i . Nous pouvons ainsi remarquer une bonne adéquation entre les températures de pics obtenues dans notre étude et celles issues de la littérature. Cette première observation est rassurante car elle laisse supposer une certaine similitude entre nos échantillons et ceux de [115] et [9]. Notons que le pic de premier gel est usuellement attribué à un phénomène de cessation de surfusion. En effet, l'utilisation d'un agent de nucléation le fait se produire aux alentours de 0°C [77].

La comparaison quantitative des teneurs en glace est reportée au tableau 7.3. Les différences relatives mesurées⁴³ Δ_i reste raisonnablement faibles (comparées à la difficulté de reproduire des pâtes de ciment identiques d'un gâchage à l'autre) à l'exception du premier pic de P4-3. Cependant, compte tenu de la faible proportion de glace formée à cette température (2 %), la faible erreur absolue sur w (1,1 %) se traduit par un écart relatif Δ important de 55%.

Enfin, selon [37] une pâte de rapport E/C=0,4 non séchée comporte 80% d'eau non gelable à -50°C et une pâte de rapport E/C=0,7 en comporte 43%. De même, selon une estimation faite par [84] pour une pâte de rapport E/C=0,5 ayant été soumise à un séchage à 60°C, une teneur en eau non gelable d'environ 30% serait à prédire. Ces valeurs sont en parfait accord avec les résultats obtenus par méthode capacitive ($S_c(-45^\circ\text{C}) \approx 0,28$ pour P4-2 et $S_c(-45^\circ\text{C}) \approx 0,69$ pour P5-1d).

⁴² Nous rappelons que $S_c = V_c/V_p = 1 - (m - m_{sec})/(m_{sat} - m_{sec})$.

⁴³ $\Delta_i = (w_i - w_i^{bib})/w_i^{bib} * 100$ avec w_i les teneurs en glace obtenues par méthode capacitive et w_i^{bib} celles données par [115] et [9].

W/C	0.4	0.4	0.4	0.5
Cond.	étuvé	hr 11%	hr>95%	hr>95%
Δ_1 (%)	?	(55)	*	?
Δ_2 (%)	?	10	20	?
Δ_3 (%)	12	7	28	0

Tableau 7.3: Comparaison entre la teneur en glace obtenue par méthode capacitive et par calorimétrie basse température

7.2 Thermoporométrie

7.2.1 De la courbe de gel/dégel à la répartition poreuse

7.2.1.1 Relation entre le rayon de pore et la température

Nous ferons pour cette étude l'hypothèse d'une interface liquide-glace sphérique que l'on soit en gel ou en dégel. Ce choix nous permet de comparer nos résultats à d'autres méthodes de mesures, comme le BJH (cf. annexe C.4), où l'interface entre la phase mouillante et non mouillante est supposée sphérique. En l'absence de métastabilités, le rayon de pore dans lequel le changement de phase se produit est relié à la température par (cf. (3.42)) :

$$R_p = \frac{2 \bar{\gamma}_{lc}(T)}{p_{cap}(T) - p_{ion}(T, S_c)} + e \quad (7.1)$$

avec, conformément à l'étude du chapitre 3, $p_{cap} = \Sigma_f (T_f - T) + C_f \left((T - T_f) + T \ln \left(\frac{T_f}{T} \right) \right)$ la pression capillaire, $p_{ion} = \int_{S_c} \rho_c^0 R T m_0^* \frac{dS_c}{(1-S_c)^2}$ le terme de pression dû à la présence des ions en solution, $e = 19,7 \sqrt[3]{\frac{1}{T_0 - T}} [\text{\AA}]$ l'épaisseur d'eau adsorbée et $\bar{\gamma}_{lc}$ la tension superficielle apparente liquide-glace.

7.2.1.2 Précision de l'approche

L'ordre de grandeur du rayon de pore peut s'estimer par la formule simplifiée $R_p \approx 2 \bar{\gamma}_{lc} / \Sigma_f (T_f - T)$. L'essai capacitif permet d'atteindre une précision en température de l'ordre de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Dans ce cas, la précision faite sur R_p est de l'ordre de :

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} \approx \frac{R_p \Sigma_f \Delta T}{2 \bar{\gamma}_{lc}} \quad (7.2)$$

L'évolution de $\Delta R_p / R_p$ en fonction du rayon de pore mesuré, reportée en figure 7.4, met en évidence la faible précision de la méthode dans l'étude des gros pores. Nous nous limiterons par la suite à un rayon de pore de 200 \AA (erreur relative inférieure à 17%).

Relation entre la saturation et le volume poreux Notons $V_c(T) = \phi_0 V_{éch} S_c(T)$ le volume de glace ayant gelé à la température T et $V_{nc}(T)$ le volume de pore non gelé, $V_{éch}$ correspondant au volume total de l'échantillon. Sous l'hypothèse de pores sphériques, la relation entre dV_c et dV_{nc} s'écrit :

$$dV_{nc}(T) = - \left(\frac{R_p}{R_p - e} \right)^3 dV_c(T) \quad (7.3)$$

La distribution de taille de pore⁴⁴ $\varphi(R_p)$ se déduit alors de (7.3) :

$$\varphi(R_p) = - \frac{\phi_0 V_{éch}}{m_{sec}} \left(\frac{R_p}{R_p - e} \right)^3 \frac{\partial S_c}{\partial R_p}(R_p) \quad (7.4)$$

avec m_{sec} la masse de l'échantillon sec.

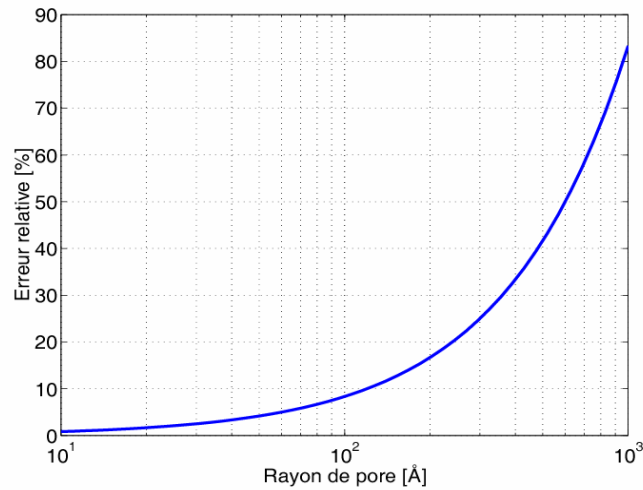


Figure 7.4: Estimation de l'erreur faite sur la mesure des tailles de pores par thermoporométrie.

Distribution de tailles de pores Les courbes $\varphi - R_p$ en gel et en dégel pour les pâtes de ciment P4-1d et P5-1d sont reportées en figure 7.5. Les tailles de pores obtenues en dégel sont plus importantes que celle obtenues en gel, ce qui est cohérent avec l'analyse faite au chapitre 4 selon laquelle la courbe de gel serait pilotée par l'entrée des pores et la courbe de dégel par leurs corps. Notons cependant qu'en raison du phénomène de cessation de surfusion, la valeur du rayon de pore pour le premier pic de distribution en gel n'a aucune réalité physique.

⁴⁴ Définie comme la dérivée par rapport à R_p du volume de l'ensemble des pores de rayon inférieur à R_p par unité de masse d'échantillon sec.

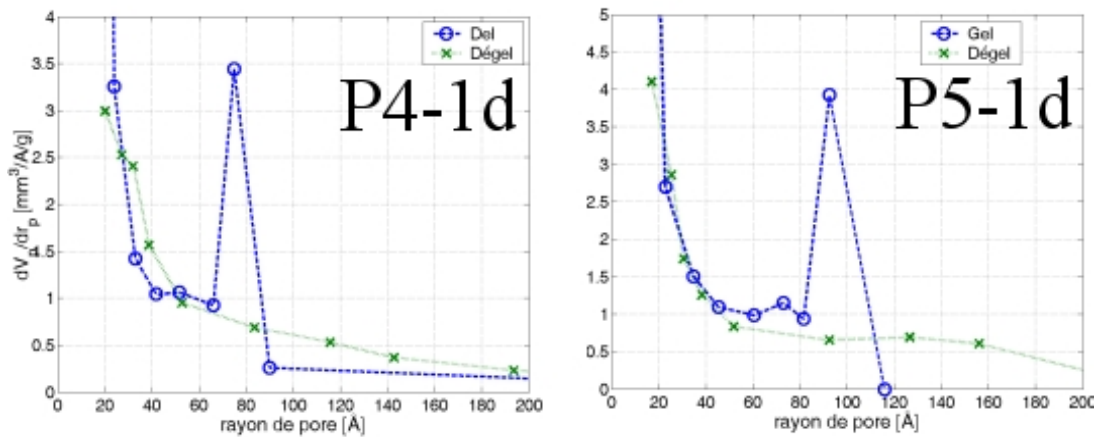


Figure 7.5: Distribution de tailles de pores par méthode capacitive en gel et en dégel pour les pâtes de ciment P4-1d et P5-1d.

7.2.2 Comparaison avec la méthode BJH

Les tests de désorption (méthode BJH) et ceux de thermoporométrie permettent d'avoir accès à la répartition poreuse des matériaux dans la gamme de rayons de pores comprise entre 20 et 200 Å [12]. De plus, des études menées par [110] sur des silices frittées et par [84] sur des ciments ont montré une bonne corrélation entre les deux méthodes dans cette gamme de pores. L'aptitude de l'essai capacitif à fournir une distribution de tailles de pores précise sera ainsi jaugée par comparaison avec des tests de désorption. En raison du risque de surfusion en gel, nous avons utilisé la courbe de dégel dans cette étude. Une étude similaire avec une hypothèse de pores cylindriques est reportée en [47].

7.2.2.1 Description du dispositif de sorption-désorption

Tout gaz en contact avec un corps solide poreux ou divisé s'y fixe partiellement en surface. La masse de gaz fixée dépend de sa pression. Deux processus de fixation peuvent avoir lieu [4]. Le premier, prépondérant pour les faibles pressions de gaz, est un phénomène d'adsorption. Il s'accompagne d'un dégagement de chaleur (dû à une baisse de l'enthalpie libre et de l'entropie du gaz). Compte tenu de ces deux processus, le rayon de pore dans lequel le changement de phase liquide-vapeur se produit est relié à la pression relative de gaz ($hr = p_g/p_{vs}$) par la relation (6.14) (cf. annexe C.4), soit, pour rappel :

$$R^{BJH}(hr) = -\frac{1}{\rho_l} \frac{2 \bar{\gamma}_{lg} M_g}{R T \ln(hr)} + 8,34 hr + 0,6296 + \frac{0,2309}{1,015 - hr} [\text{Å}] \quad (7.5)$$

Une isotherme d'adsorption est définie comme étant la mesure de la quantité de gaz fixé en fonction d'une pression d'équilibre de gaz imposée à température constante. Une des méthodes donnant accès à l'isotherme d'adsorption est la mesure gravimétrique. L'adsorbat (le gaz) est introduit, à vitesse lente, continue et constante vers l'adsorbant (le matériau testé), permettant un état de "quasi-équilibre" permanent [110]. L'enregistrement de la pression relative de gaz dans la cellule de test (pression supposée d'équilibre de gaz) en fonction de la masse de l'échantillon testé (traduisant la quantité de gaz adsorbé) nous donne l'isotherme d'adsorption. La distribution de taille de pore $\varphi^{BJH}(R_p)$ est ainsi :

$$\varphi^{BJH}(R_p) = \frac{\partial(m_l/\rho_l^0)}{\partial R^{BJH}} \quad (7.6)$$

Dans le cadre de notre étude nous allons utiliser le dispositif de mesure gravimétrique A.G.L.A.E. (Appareil Gravimétrique de Laboratoire d'Adsorption d'Eau). Sa conception a débuté en 1993 sous l'initiative du laboratoire central des ponts et chaussées. Il a été terminé par J.P. Guilbaud en 1995. Son principe de fonctionnement est décrit en détail dans [63]. L'échantillon (préalablement séché) testé en désorption est broyé, puis tamisé pour avoir une répartition granulaire comprise entre 125 et 200 μm . Une centaine de milligrammes est ensuite prélevé et mise dans un porte-échantillon, en ambiance thermostatée. Le poids de l'échantillon est mesuré en cours d'essai via une balance de portée maximale de 20g et de précision 1 μg . Le vide est réalisé via deux pompes (une primaire allant jusqu'à 10^{-3} mbar et une secondaire allant jusqu'à 10^{-8} mbar). La pression de gaz est générée par l'évaporation d'un réservoir d'eau et contrôlée par le biais d'une microvanne (cf. figure 7.6).

7.2.2.2 Résultats obtenus

Afin de pouvoir comparer les résultats, nous avons étudié les répartitions poreuses par unité de masse sèche d'échantillon testé. Les deux tests ont été effectués dans la même quinzaine, sur des pâtes de ciment de type P4 de la même gâchée, âgées d'environ 1 an et conservées suivant le même protocole (1 an en ambiance HR100%, un séchage d'une semaine dans une étuve à 70°C est réalisé avant le test). L'application numérique a été réalisée avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $M_g = 18 \text{ g.mol}^{-1}$, $\gamma_{lg} = 78 \text{ mN/m}$ et $m_0^* = 1 \text{ mol/kg}$. La figure 7.7 montre les répartitions poreuses obtenues par l'essai capacitif et par A.G.L.A.E.

Au vu des résultats expérimentaux, nous pouvons conclure qu'il y a un très bon accord entre les

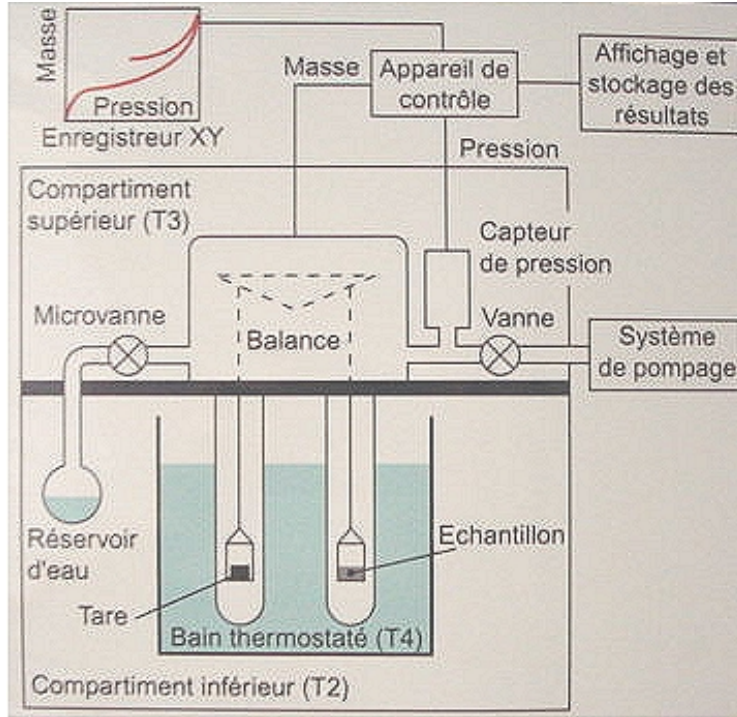


Figure 7.6: Schéma de principe du dispositif de sorption-désorption par analyse gravimétrique A.G.L.A.E.

résultats obtenus par essai capacitif et par essai de sorption/désorption en terme de répartition poreuse.

7.3 De la teneur en glace à l'énergie des interfaces liquide-glace

7.3.1 Expression de l'énergie des interfaces

Conformément à l'hypothèse de découplage des énergies faite au chapitre 4, l'énergie des interfaces ne dépend que de S_c , T et ϕ , soit :

$$d(\phi U) = \frac{\partial(\phi U)}{\partial S_c} dS_c + \frac{\partial(\phi U)}{\partial T} dT + \frac{\partial(\phi U)}{\partial \phi} d\phi \quad (7.7)$$

Sous l'hypothèse des petites variations de porosité, nous négligerons l'influence de la variation de porosité devant celles de la saturation et de la température. Soit, la définition de ϕU faite au chapitre 4 peut se résumer à :

$$\phi U = \bar{\gamma}_{lc}(T) a_{lc}(S_c) \quad (7.8a)$$

$$\Rightarrow d(\phi U) = \bar{\gamma}_{lc} \frac{\partial a_{lc}}{\partial S_c} dS_c + a_{lc} \frac{\partial \bar{\gamma}_{lc}}{\partial T} dT \quad (7.8b)$$

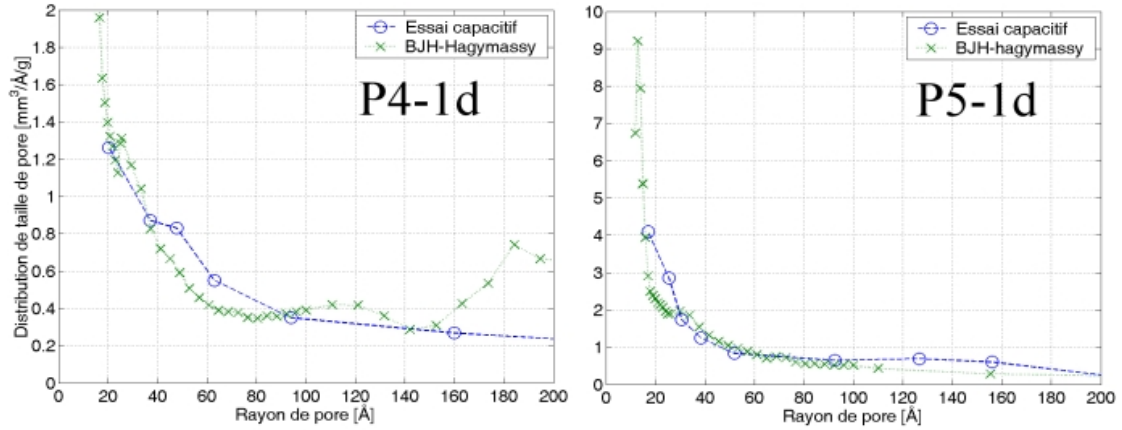


Figure 7.7: Comparaison des distributions de tailles de pores obtenus par méthode capacitive et par BJH.

Dans le cas d'une transformation réversible, la comparaison entre (7.8b) et la loi d'état $p_{cap}^{rev} = \partial U / \partial S_c$ obtenue au chapitre 4, nous permet ainsi de retrouver la loi de Young-Laplace :

$$p_{cap}^{rev} = \bar{\gamma}_{lc} \frac{\partial a_{lc}}{\phi \partial S_c} = \bar{\gamma}_{lc} \frac{\partial A_{lc}}{\partial V_c} \quad (7.9)$$

p_{cap}^{rev} étant la pression capillaire que l'on aurait lors d'un cycle de gel-dégel en l'absence d'hystérésis.

La combinaison de (7.8a) et (7.9) permet d'obtenir l'expression de l'énergie des interfaces lors d'un cycle de gel-dégel :

$$\phi U(S_c) = \bar{\gamma}_{lc} \int_0^{S_c} \frac{\phi p_{cap}^{rev}}{\bar{\gamma}_{lc}} dS_c \quad (7.10)$$

Sous l'hypothèse $p_{cap}^{dg} = p_{cap}^{rev}$ énoncée au chapitre 4, nous poserons finalement :

$$\phi U(S_c) = \bar{\gamma}_{lc} \int_0^{S_c} \frac{\phi p_{cap}^{dg}}{\bar{\gamma}_{lc}} dS_c \quad (7.11)$$

7.3.2 Evolution de l'énergie des interfaces avec la saturation en glace

L'évolution de l'énergie des interfaces avec la saturation en glace a été calculée par application de (7.11) pour les pâtes de ciment P4-1d, P4-2, P4-3, P5-1d et P5-2. Les résultats obtenus sont reportés en figure 7.12. Nous remarquons tout d'abord que le fait de sécher puis resaturer un échantillon a tendance à réduire, pour une proportion de glace donnée, l'énergie des interfaces liquide-glace. Ceci peut être expliqué par l'augmentation des rayons de pores.

De plus, nous remarquons que dans les gammes de températures de nos tests, la valeur de l'énergie des interfaces reste relativement faible (quelques MPa) comparé à la résistance en

compression des matériaux à matrice cimentaires. Nous verrons ainsi dans la suite du rapport que son influence sur les pressions de liquide et de glace peut être négligée.

7.3.3 Comparaison entre les interfaces liquide-glace et liquide-vapeur

Le rapport entre l'énergie des interfaces et la tension de surface correspond à la surface cumulée des interfaces, que l'on soit en gel (indice c) ou en séchage (indice g) (en supposant l'existence, dans les deux cas d'une couche d'eau fortement lié non gelable-évaporable), soit :

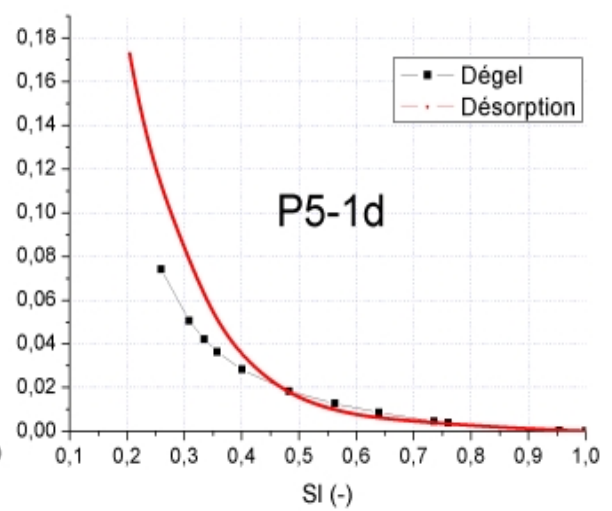
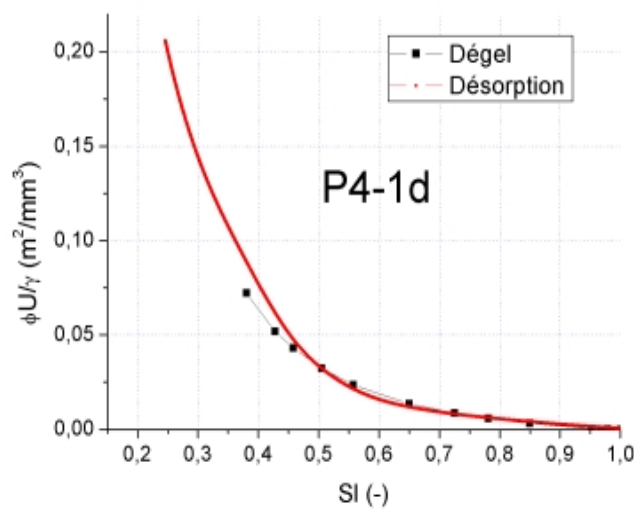
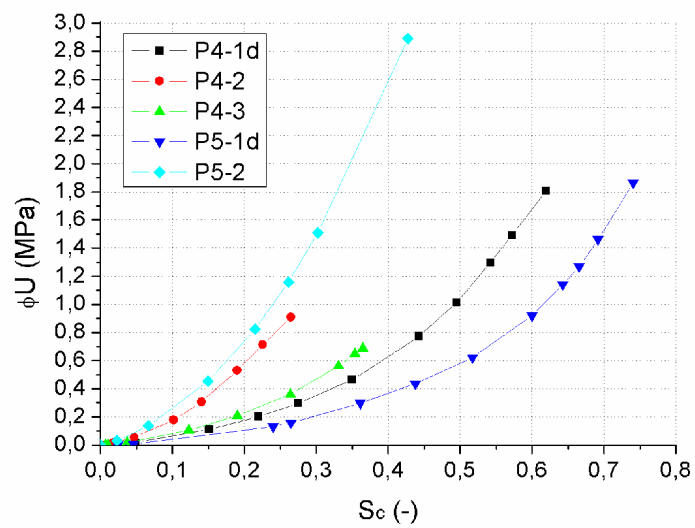
$$a_{li} = \frac{\phi U_i(S_i)}{\bar{\gamma}_{li}}; \quad i = g \text{ ou } c \quad (7.12)$$

Les $a(S_l) = a_{lc}(1 - S_c)$ en dégel ont été comparé aux $a_{lg}(S_l) = a_{lg}(1 - S_g)$ obtenus depuis un isotherme de désorption pour les pâtes P4-1d et P5-1d en prenant $\bar{\gamma}_{lg} = 78$ mN/m (valeur à 20°C [38]). Les résultats obtenus, reportés en figure 7.12 montre une bonne corrélation entre les deux résultats. Ce résultat tend à montrer une morphologie similaire de répartition des phases mouillante et non mouillante dans le cas d'un cycle de séchage-imbibition ou d'un cycle de gel-dégel et vient donc appuyer l'hypothèse de généralisation des tests d'étalonnage en séchage vers le gel faite au chapitre 6.

De plus, les similitudes entre les essais de sorption-désorption et ceux de gel-dégel laissent à penser que la caractérisation au gel des matériaux cimentaires pourrait se faire en utilisant simplement un essai de sorption-désorption. En effet, la distribution de tailles de pores obtenue par la méthode BJH semble adéquate pour bâtir théoriquement la relation $S_c - T$ et pour estimer l'énergie des interfaces via les relations de la thermoporométrie.

7.4 Conclusion

Une comparaison avec des résultats issus de la littérature obtenus par DSC et DTA a mis en évidence la capacité du dispositif expérimental à analyser le phénomène de gel. Puis, une comparaison quantitative entre la répartition poreuse obtenue par thermoporométrie avec l'essai capacitif et par la méthode BJH avec un isotherme de désorption a également été réalisée. A cette fin, nous avons utilisé des pâtes de ciment de rapport E/C=0,5 de la même gâchée et conservées dans les mêmes conditions. Les résultats ont alors montré une bonne adéquation



entre les deux procédés. Dès lors, il apparaît que l'essai capacitif mis au point permet, via l'analyse des données retenue au chapitre précédent, une bonne estimation de la teneur en eau liquide dans un matériau poreux soumis au gel.

Enfin, l'énergie des interfaces a été estimée depuis les courbes de gel et comparées avec succès avec celles obtenues depuis une courbe de désorption.

Résumé de la troisième partie

La partie II a mis en évidence l'importance de l'évaluation quantitative de la relation entre la proportion volumique de glace formée dans un milieu poreux et la température. Pour cela, un dispositif basé sur une méthode capacitive a été mis au point. L'utilisation de cette méthode repose, dans le cas du gel, sur le contraste entre la constante diélectrique réelle de l'eau (entre 80 et 100) et de la glace Ih (de l'ordre de l'unité) dans le domaine des hautes fréquences radio (entre 10 et 100 MHz) et pour des températures comprises entre -40°C et 0°C . Le dispositif expérimental mis au point est constitué d'un ensemble capacitif (deux électrodes planes renfermant un matériau poreux) mis en parallèle avec un oscillateur (fabriqué par le CECp de Rouen), le tout formant un circuit oscillant mis en résonance. La température de l'échantillon est fixée par l'intermédiaire des électrodes. La fréquence de résonance, dépendant de la capacité, est accessible via une carte de comptage. Pour un tel ensemble, la capacité est proportionnelle à la constante diélectrique. Par conséquent, toute variation de teneur en eau liquide peut être quantifiée par celle de la fréquence de résonance.

L'étape suivante consiste à déterminer la relation qui existe entre la constante diélectrique globale du matériau poreux (ε) et la proportion volumique d'eau (S_l) et de glace (S_c) contenues en son sein. Dans le cas où la constante diélectrique de chacune des phases en présence (l pour l'eau, c pour la glace et m pour la matrice solide) est connue, il est possible de l'établir par des schémas d'homogénéisation multi-échelles. Une étude faite sur des cristallisoirs remplis d'eau, des billes de verres frittées et des pierres de Caen nous a conduit à utiliser un modèle inspiré du modèle de Lichtenecker :

$$\varepsilon = \varepsilon_m^{1-\phi} \left(S_l \varepsilon_l^{\phi} + S_c \varepsilon_c^{\phi} \right)$$

Dans le cas plus complexe des matériaux cimentaires, la constante diélectrique de la solution contenue dans les pores dépend de la température, de la concentration en ion et des interactions physico-chimiques avec la matrice cimentaire. Etant donné que ces derniers varient lors d'un cycle de gel/dégel, il devient délicat d'établir une relation directe entre la constante diélectrique globale et la teneur en eau non gelée. Par conséquent, une information complémentaire sur le comportement de l'eau lors du gel est nécessaire. Nous l'avons déterminée en étudiant expérimentalement le comportement de pâtes de ciment partiellement saturées et non gelées soumises

à des cycles de température. Son utilisation requiert cependant un calage des paramètres sur le comportement diélectrique du matériau testé sec et saturé. Ainsi, la relation $S_c(\theta)$ peut être déterminée pour les matériaux cimentaire et nous retrouvons, pour des pâtes de ciment de rapport E/C=0,4 et 0,5 les trois températures classique de formation de glace: -5°C , -25°C et -40°C ainsi que la température caractéristique du dégel (entre -5°C et 0°C). Notons que les valeurs de teneur en eau non gelée pour des températures comprises entre 0°C et -40°C obtenues par essai capacitif sont similaires à celles obtenues sur le même type d'échantillons par calorimétrie basse température.

Les courbes $S_c(\theta)$ obtenues permettent finalement de remonter, via une analyse par thermoporométrie, à la distribution des tailles de pores dans la gamme 2 - 20 nm, et à la surface spécifique. Nous avons comparé les valeurs obtenues via l'essai capacitif à celle provenant d'un test de sorption/désorption par analyse gravimétrique (dispositif AGLAE du LMSGC). Nous obtenons des ordres de grandeur comparables pour les distributions de tailles de pores.

Quatrième partie

Poromécanique du gel/dégel des matériaux cimentaires

Chapitre 8

Ecriture du problème poromécanique

Remarque générale: Afin de simplifier l'écriture, les variables restant constantes lors d'une dérivation partielle ne seront pas précisées.

8.1 Notations et définition du cadre de l'étude

Cette partie vise l'étude du comportement d'un matériau soumis à un cycle de gel/dégel, avant l'apparition de la première fissure. Conformément aux recommandations des normes usuelles ayant trait à l'écaillage des bétons ([3], [84], [22], [120]), la température minimale de cycle est fixée à -20°C . L'échantillon modélisé est axisymétrique et, à l'échelle de la structure, seuls les transferts dans l'axe de symétrie sont considérés. Ceci correspond à un échantillon isotrope et parfaitement isolé hydriquement et thermiquement au niveau de sa surface latérale. Le repère global orthonormé direct (O, x, y, z) de centre le milieu de la surface soumise au gel et dont l'axe x suit la direction de l'axe de symétrie de la structure en direction du cœur est utilisé (cf. figure 8.1).

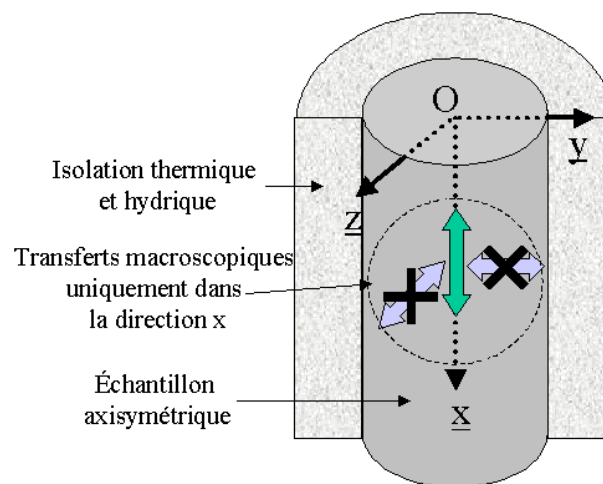


Figure 8.1: Représentation schématique de la géométrie de la structure et du repère global utilisé.

8.1.1 Définition des phases en présence

Conformément aux définitions du chapitre 4, nous rappelons que **le milieu poreux** (*sans indice*)

est continu et constitué de la superposition des milieux continus squelette solide, eau liquide et glace. Son **espace poreux** connecté est saturé par l'eau sous ses formes solide et liquide. On désigne par ϕ sa porosité actuelle lagrangienne ($\phi d\Omega_0$ est le volume actuel de l'espace poreux). De même, ϕ_l et ϕ_c désignent les proportions volumiques de liquide et de glace contenues dans $\phi d\Omega_0$, avec $\phi = \phi_l + \phi_c$. **Le squelette** (*indice s*) est un milieu continu constitué de **la matrice** (*indice m*) et du réseau poreux connecté duquel l'eau évaporable et la glace ont été retirés. C'est donc la superposition du **matériau vide** (*indice mv*) (matrice solide et espace poreux seuls) et **des interfaces** liquide/glace, glace/matrice et liquide/matrice. Nous considérerons l'eau non évaporable comme partie intégrante du matériau vide. En effet, selon les études de Tardy et Mercury [124, 94], son comportement s'apparente plus à celui d'un solide que d'un fluide. **Le liquide** (*indice l*) **et la glace** (*indice c*) sont les milieux continus saturant l'espace poreux connecté.

8.1.2 Définition du Volume Élémentaire Représentatif

L'étude macroscopique continue d'un matériau poreux hétérogène (la longueur caractéristique des hétérogénéités est notée l_h), s'appuie sur la connaissance d'un ensemble de lois locales, définies pour un volume élémentaire $d\Omega$ de longueur caractéristique $l_{d\Omega}$. $d\Omega$ correspond au volume d'un matériau homogène équivalent fictif dont les caractéristiques sont les moyennes de celles du matériau hétérogène réel. Partant de cette définition, il apparaît que la relation

$$l_h \ll l_{d\Omega} \quad (8.1)$$

est nécessaire à l'écriture des lois locales et donc à l'analyse d'un matériau hétérogène par une approche continue. Tout volume élémentaire vérifiant (8.1) sera qualifié de VER (Volume Élémentaire Représentatif). La taille du VER dépend de la taille des hétérogénéités et de l'échelle d'observation. Dans le cas d'un matériau à matrice cimentaire, les principales échelles d'observation avec la taille caractéristique des hétérogénéités sont reportées en figure 8.2.

La longueur $l_{d\Omega}$ est, de plus, limitée par dimension du milieu étudié et/ou, par la longueur caractéristique des hétérogénéités des niveaux d'observations supérieurs à celui de $d\Omega$.

La modélisation continue du milieu poreux se fait à l'échelle II. Par conséquent son VER ($d\Omega$)

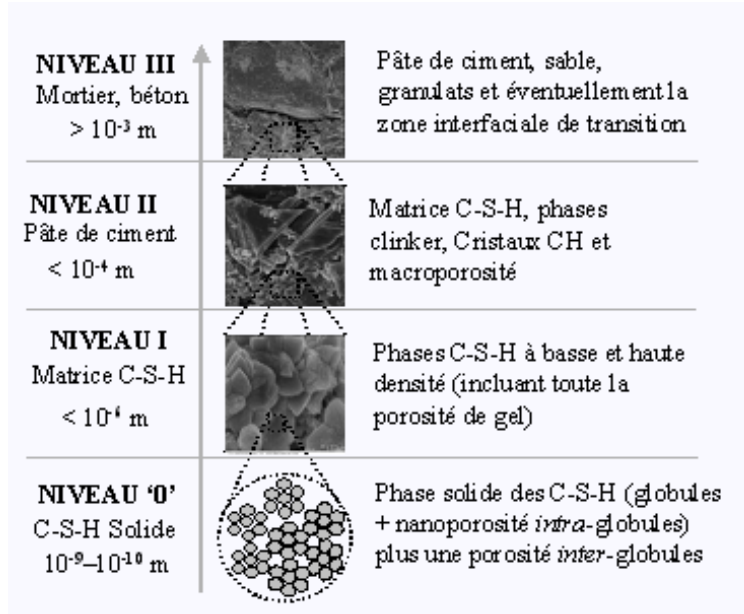


Figure 8.2: Representation schématique des différentes échelles d'observation d'une pâte de ciment. Traduit de [132].

doit vérifier:

$$1 \mu\text{m} < d\Omega < 100 \mu\text{m} \quad (8.2)$$

Chaque VER de milieu poreux sera supposé à l'équilibre (postulat de l'état local), ce qui revient à considérer le changement de phase liquide-glace et les phénomènes de transports à l'échelle du VER comme instantanés. Nous écrirons ainsi à tout instant et en tout point,

$$S_c(T) = S_c^\infty(T) \quad (8.3)$$

$$\mu_l(T) = \mu_c(T) \quad (8.4)$$

avec $S_c^\infty(T)$ la saturation en glace du matériau maintenu pendant un temps infini à la température T . Rappelons que, conformément à l'étude faite en partie II, (8.4) impose la différence suivante entre les pressions de liquide et de glace :

$$dp_{cap} = dp_c - dp_l = -\rho_c (s_l - s_c) dT - \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_l}\right) dp_l \quad (8.5)$$

qui s'intègre, sous les hypothèses de petites variations de masse volumique du liquide et de la glace ainsi que de faible différence de densité entre ces deux phases, en :

$$p_{cap} = \Sigma_f (T_0 - T) + C_f \left((T - T_0) + T \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) \right) \quad (8.6)$$

avec les notations $\Sigma_f = \rho_c^0(s_l^0 - s_c^0)$ et $C_f = \rho_c^0(c_{p,l} - c_{p,c})$.

8.1.3 Hypothèse des petites déformations et des petits déplacements

Nous nous plaçons dans le cadre de l'hypothèse des petits déplacements et des petites déformations pour les phases pâte de ciment, milieu poreux, matrice solide et glace. Soit, en notant $\underline{\xi}_i$ et L_i le vecteur déplacement et la longueur caractéristique de la phase i :

Hypothèse des petites transformations :

$$\|\underline{\underline{grad}}(\underline{\xi}_i)\| \ll 1 \quad (8.7a)$$

Hypothèse des petits déplacements:

$$\frac{\|\underline{\xi}_i\|}{L_i} \ll 1 \quad (8.7b)$$

Nous supposons, de plus, que les changements de température induisent de petits déplacements et des petites transformations. Soit en notant $\underline{\xi}_{i,th}$ le déplacement correspondant aux dilatations/contractions thermiques de la phase i , nous aurons

$$\|\underline{\underline{grad}}(\underline{\xi}_{i,th})\| \ll 1 \text{ et } \frac{\|\underline{\xi}_{i,th}\|}{L_i} \ll 1 \quad (8.7c)$$

A ces trois hypothèses nous ajouterons naturellement, celles des petites variations de porosité du milieu poreux :

$$|\phi - \phi_0| \ll 1 \quad (8.7d)$$

L'ensemble des relations (8.7) permet de confondre les positions initiale et actuelle d'une même particule de squelette. Nous pourrions par conséquent :

- Confondre les tenseurs de contrainte de Cauchy ($\underline{\underline{\sigma}}$) et de Piola-Kirchoff ($\underline{\underline{\pi}}$) ainsi que les porosités langrangienne (ϕ) et eulerienne (n). Soit, en notant $d\Omega_t^\phi$ le volume de l'espace poreux contenu dans $d\Omega$ à l'instant t ,

$$\underline{\underline{\sigma}} \approx \underline{\underline{\pi}}, \quad \underline{\underline{\sigma}}_i \approx \underline{\underline{\pi}}_i \quad \& \quad n \approx \phi = \frac{d\Omega_t^\phi}{d\Omega_0} \quad (8.8)$$

- Assimiler le tenseur des déformations de Green-Lagrange $\underline{\underline{\Delta}}$ au tenseur des déformations linéarisé $\underline{\underline{\varepsilon}}$,

$$\underline{\underline{\Delta}} \approx \underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{grad}}(\underline{\xi}) + \left(\underline{\underline{grad}}(\underline{\xi}) \right)^T \right] = \underline{\underline{\varepsilon}}_{mv} = \underline{\underline{\varepsilon}}_s \quad (8.9)$$

Rappelons enfin que pour l'eau liquide et la glace, une petite variation de masse volumique est

supposée, soit, pour $i = l$ ou c ,

$$\frac{\rho_i - \rho_i^0}{\rho_i^0} \ll 1 \quad (8.10)$$

avec ρ_i^0 la masse volumique de la phase i à l'instant initial.

8.2 Conservation de la masse d'eau

8.2.1 Expression des variations de masse d'eau et de glace

Notons m_l et m_c les masses actuelles d'eau et de glace par unité de volume de milieu poreux dans sa configuration initiale. Nous avons par définition :

$$m_l = \rho_l \phi_l \quad \& \quad m_c = \rho_c \phi_c \quad (8.11)$$

Notons $\dot{m}_{l \rightarrow c}$ la masse d'eau se solidifiant par unité de volume de milieu poreux dans sa configuration initiale et $\underline{\omega}$ le flux massique sortant de liquide. Les équations de conservation de la masse de liquide et de glace d'un VER de milieu poreux s'écrivent localement :

$$\frac{\partial m_l}{\partial t} = -div(\underline{\omega}) - \dot{m}_{l \rightarrow c} \quad \& \quad \frac{\partial m_c}{\partial t} = \dot{m}_{l \rightarrow c} \quad (8.12)$$

8.2.2 Expression du flux massique de liquide

L'eau liquide est assimilée à un fluide visqueux newtonien et son transport au sein du réseau poreux suit la loi de Darcy:

$$\underline{\omega} = -\rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta_l} \underline{grad}(p_l) \quad (8.13)$$

avec κ la perméabilité, η_l la viscosité dynamique de l'eau et $\underline{\omega}$ le vecteur de flux de masse fluide relatif au squelette défini par:

$$\underline{\omega} = \rho_l^0 \phi_l (\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s) \quad (8.14)$$

$\underline{\mathcal{V}}_l$ et $\underline{\mathcal{V}}_s$ étant respectivement les vecteurs vitesses du liquide et du squelette.

8.2.3 Estimation de la perméabilité

Un bon nombre de relations complexes existent afin d'estimer la perméabilité relative d'un matériau poreux en fonction de l'état de solidification de sa solution interstitielle [50], cependant, en raison du manque de données expérimentales sur ce problème, aucune ne fait l'unanimité.

Par conséquent, nous avons préféré évaluer la perméabilité par un modèle différentiel auto-coherent simple, adapté d'une technique d'homogénéisation développée dans [42] permettant de calculer le coefficient de diffusion homogénéisé d'un milieu poreux.

Pour faire cette étude, la déformation des pores a été négligée. La saturation en glace s'exprime ainsi par la formule simplifiée :

$$S_c \approx \frac{\phi_c}{\phi_0} \quad (8.15)$$

La glace et la matrice solide ont été considérés comme une même phase de perméabilité nulle. Nous nous trouvons donc dans le cas classique, schématisé en figure 8.3, d'un matériau biphasique ayant une proportion volumique $\phi_l \approx \phi_0 (1 - S_c)$ d'une phase de perméabilité κ_l (l'eau liquide) et une proportion volumique $(1 - \phi_l)$ d'une phase de perméabilité nulle (matrice+glace). Pour un tel schéma, la perméabilité équivalente est :

$$\kappa = \kappa_l (\phi_l)^{3/2} = \kappa_l \phi_0^{3/2} (1 - S_c)^{3/2} \quad (8.16)$$

Nous ne connaissons pas κ_l mais nous savons que pour $S_l = 1$, la perméabilité vaut κ_0 , soit:

$$\kappa(S_c) = \kappa_0 (1 - S_c)^{3/2} \quad (8.17)$$

La perméabilité intrinsèque κ_0 est estimée par le biais de tests de porosimétrie au mercure analysés selon la formule de Katz-Thompson (suivant la méthode explicitée en annexe D.6).

8.2.4 Conclusion

La combinaison des relations (8.12) à (8.17) donne la relation entre la variation de masse d'eau du VER (sous forme liquide et solide), $m = m_l + m_c$, et la pression de liquide, de la sous la forme :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \rho_l^0 \text{div} \left(\frac{\kappa_0 (1 - S_c)^{3/2}}{\eta_l(T, p_l)} \underline{\text{grad}}(p_l) \right) \quad (8.18)$$

8.3 Bilan énergétique du milieu poreux

8.3.1 Premier principe de la thermodynamique

En négligeant les forces de champs, le bilan énergétique du milieu poreux (ou premier principe

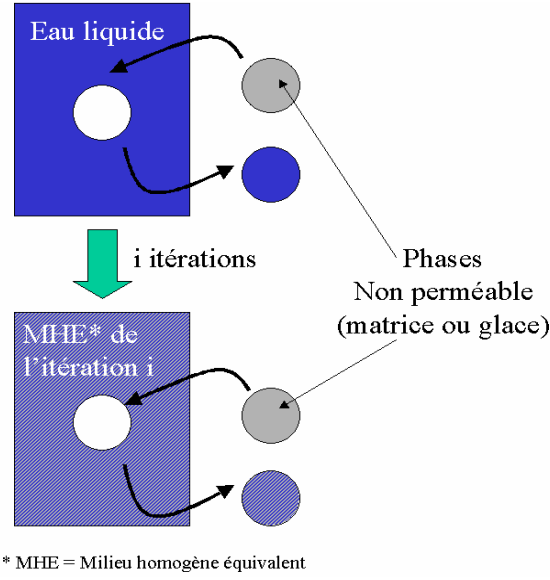


Figure 8.3: Représentation schématique du mode de construction du milieu poreux par le schéma auto-cohérent différentiel.

de la thermodynamique) combiné au théorème de l'énergie cinétique⁴⁵ s'exprime comme l'égalité entre la variation d'énergie interne du système \mathcal{E} et la somme algébrique de la puissance de déformation \mathcal{P}_{def} et du taux de chaleur \dot{Q} échangés avec l'environnement. Soit,

$$\dot{\mathcal{E}} = \mathcal{P}_{def} + \dot{Q} \quad (8.19)$$

En appliquant le postulat de l'état local et l'hypothèse d'immobilité de la glace par rapport au squelette solide, $\dot{\mathcal{E}}$, \dot{Q} et \mathcal{P}_{def} (calcul reporté en annexe D.3) s'écrivent :

$$\dot{\mathcal{E}} = \int_{\Omega_0} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s (1 - \phi_0) e_s + \rho_c \phi_c e_c + \rho_l \phi_l e_l) + \text{div}(e_l \underline{\omega}) \right] d\Omega_0 \quad (8.20a)$$

$$\dot{Q} = \int_{\Omega_0} \hat{r} d\Omega_0 - \int_{\partial\Omega_0} \underline{q} \cdot \underline{n} d(\partial\Omega_0) \quad (8.20b)$$

$$\mathcal{P}_{def} = \int_{\Omega_0} \underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} - \text{div} \left(\frac{p_l}{\rho_l^0} \underline{\omega} \right) d\Omega_0 \quad (8.20c)$$

avec e_i , K_i et ρ_i , l'énergie interne locale massique, l'énergie cinétique et la masse volumique de la phase i , \underline{q} le vecteur courant de chaleur sortant et \hat{r} le terme de source de chaleur.

La combinaison de (8.19), (8.20) et du théorème de la divergence (i.e. $\int_{\partial\Omega_0} \underline{q} \cdot \underline{n} d(\partial\Omega_0) = \int_{\Omega_0} \text{div}(\underline{q}) d\Omega_0$) nous donne ainsi l'équation locale du bilan énergétique d'un VER de milieu

⁴⁵ $\dot{\mathcal{K}} = \mathcal{P}_{ext} - \mathcal{P}_{def}$, \mathcal{K} étant l'énergie cinétique, \mathcal{P}_{ext} la puissance des forces extérieures et \mathcal{P}_{def} la puissance de déformation.

poreux :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} - \text{div} \left(\left(\frac{p_l}{\rho_l} + e_l \right) \underline{\omega} + \underline{q} \right) + \dot{r} \quad (8.21)$$

avec $E = \rho_s(1 - \phi_0) e_s + \rho_c \phi_c e_c + \rho_l \phi_l e_l$ l'énergie interne locale moyenne.

Dans la suite de cette étude, nous utiliserons plutôt l'énergie libre d'Helmholtz Ψ (resp. ψ_i) définie comme la transformée de Legendre-Fenchel de E (resp. e_i) par rapport à Σ (resp. s_i) et correspondant à l'énergie stockée qui pourra être ultérieurement restituée sous forme de travail : $\Psi = E - T\Sigma$; $\psi_i = e_i - Ts_i$

avec $\Sigma = \rho_s(1 - \phi_0) s_s + \rho_c \phi_c s_c + \rho_l \phi_l s_l$, l'entropie volumique locale moyenne et s_i l'entropie massique de la phase i . Sous cette définition, (8.21) se réécrit :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} - \text{div} \left(\left(\frac{p_l}{\rho_l} + \psi_l \right) \underline{\omega} + \underline{q} \right) + \dot{r} - \Sigma \frac{\partial T}{\partial t} - \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial t} + \text{div}(s_l \underline{\omega}) \right) T \quad (8.22)$$

8.3.2 Bilan entropique

Le bilan entropique s'exprime au travers du deuxième principe de la thermodynamique. Ce dernier peut se traduire mathématiquement par l'inégalité de Clausius [79], qui, combinée à (8.20b) s'écrit :

$$\dot{\mathbb{S}} \geq \int_{\Omega_0} \frac{\dot{r} d\Omega_0}{T} - \int_{\partial\Omega_0} \frac{\underline{q} \cdot \underline{n}}{T} d(\partial\Omega_0) \quad (8.23)$$

où $\mathbb{S} = \int_{\Omega_0} \Sigma d\Omega_0$ est l'entropie globale du milieu poreux continu.

Sous le postulat de l'état local et l'hypothèse d'immobilité de la glace par rapport au squelette solide, $\dot{\mathbb{S}}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \dot{\mathbb{S}} &= \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega_0} \rho_s(1 - \phi_0) s_s d\Omega_0 + \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega_0} \rho_c \phi_c s_c d\Omega_0 + \frac{D^l}{Dt} \int_{\Omega_0} \rho_l \phi_l s_l d\Omega_0 \\ &= \int_{\Omega_0} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s(1 - \phi_0) s_s + \rho_c \phi_c s_c + \rho_l \phi_l s_l) + \text{div}(s_l \underline{\omega}) \right] d\Omega_0 \end{aligned} \quad (8.24)$$

Soit, en combinant (8.23) et (8.24):

$$\int_{\Omega_0} \frac{\partial \Sigma}{\partial t} d\Omega_0 \geq \int_{\Omega_0} \frac{\dot{r}}{T} - \text{div}(s_l \underline{\omega}) d\Omega_0 - \int_{\partial\Omega_0} \frac{\underline{q}}{T} \cdot \underline{n} d(\partial\Omega_0) \quad (8.25)$$

Enfin, en utilisant le théorème de la divergence (i.e. $\int_{\partial\Omega_0} \frac{\underline{q}}{T} \cdot \underline{n} d(\partial\Omega_0) = \int_{\Omega_0} \text{div}(\frac{\underline{q}}{T}) d\Omega_0$), nous

obtenons la loi locale:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Sigma}{\partial t} &\geq \frac{\dot{r}}{T} - \text{div}(s_l \underline{\omega}) - \text{div}\left(\frac{\underline{q}}{T}\right) \\ \Rightarrow T \frac{\partial \Sigma}{\partial t} &\geq \dot{r} - T \text{div}(s_l \underline{\omega}) - \text{div}(\underline{q}) + \frac{\underline{q}}{T} \cdot \underline{\text{grad}}(T) \end{aligned} \quad (8.26)$$

8.3.3 Transfert de chaleur

8.3.3.1 Loi de Fourier

La relation entre le gradient de température et le vecteur courant de chaleur s'exprime via la relation de Fourier :

$$\underline{q} = -\underline{\lambda} \cdot \underline{\text{grad}}(T) \quad (8.27)$$

Chaque phase étant supposée isotrope vis à vis de la conduction thermique, nous avons, en notant $\underline{\lambda}_i$ et λ_i respectivement le tenseur et le coefficient de conductivité thermique de la phase i ($i = m, l, c$) :

$$\underline{\lambda}_i = \lambda_i \underline{1} \quad (8.28)$$

Le coefficient de conductivité thermique équivalent du matériau poreux (λ) peut ainsi s'exprimer comme une fonction scalaire de la proportion volumique des différentes phases et de leur coefficient de conductivité thermique:

$$\lambda = \lambda([(1 - \phi_0), \lambda_m], [\phi_l, \lambda_l], [\phi_c, \lambda_c]) \quad (8.29)$$

De ce fait, l'expression du vecteur courant de chaleur se réduit à :

$$\underline{q} = -\lambda((\phi_i, \lambda_i)_{i=m,l,c}) \underline{\text{grad}}(T) \quad (8.30)$$

8.3.3.2 Coefficient de conductivité thermique équivalent du milieu poreux

Afin de déterminer λ , nous utiliserons le modèle inclusionnel (n+1)-phases (généralisation du modèle 3-phases) développé dans [69]. Ce modèle s'appuie sur une hypothèse de répartition sphérique concentrique des phases. Ce qui implique de supposer que, lors du gel, le cristal de glace dans un pore se développe depuis un embryon au centre de celui-ci (cf. figure 8.4).

Nous avons également négligé, comme pour l'estimation de la perméabilité relative, la défor-

mation des pores. Nous obtenons, finalement (démonstration développée dans [69]) :

$$\begin{aligned}\lambda(S_c, T) &= \lambda_m(T) \left(1 + \frac{\phi_0}{\frac{1-\phi_0}{3} + \frac{\lambda_m(T)}{\lambda_i(S_c, T) - \lambda_m(T)}} \right) \\ \text{avec } \lambda_i(S_c, T) &= \lambda_l(T) \left(1 + \frac{S_c}{\frac{1-S_c}{3} + \frac{\lambda_l(T)}{\lambda_c(T) - \lambda_l(T)}} \right)\end{aligned}\quad (8.31)$$

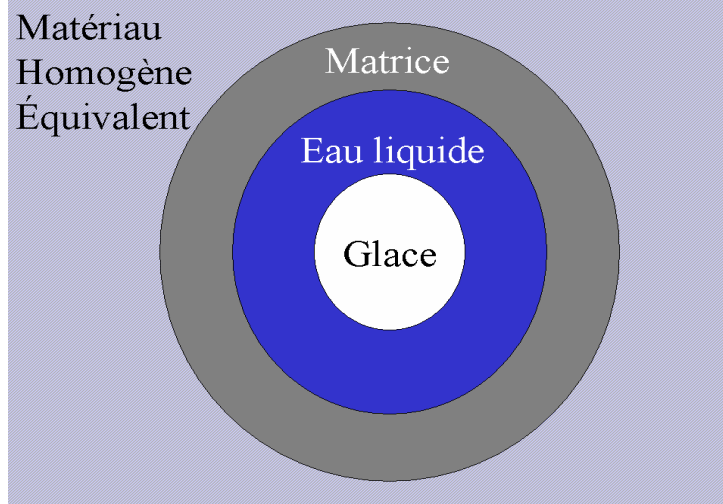


Figure 8.4: Representation schématique de la repartition géométrique des phases utilisée dans le modèle $(n + 1)$ -phases.

8.4 Equations constitutives du matériau vide

8.4.1 Conservation de la masse

Notons m_s la masse actuelle du squelette par unité de volume poreux dans sa configuration initiale (masse totale de squelette = $\int_{\Omega_0} m_s \, d\Omega_0$). Nous supposons que le squelette n'est soumis à aucune réaction chimique (dissolution, précipitation, ...) ⁴⁶. Dès lors, la conservation de la masse de squelette solide dans le volume $d\Omega_0$ peut s'écrire localement :

$$\frac{\partial}{\partial t} m_s = 0 \quad (8.32a)$$

8.4.2 Hypothèse de découplage des dissipations

La combinaison de (8.22), (8.23) donne la relation de Clausius-Duhem pour les milieux poreux

⁴⁶ C'est une hypothèse forte dans les cas des matériaux cimentaires où la matrice cimentaire réagit avec la solution intersititielle (hydratation, lixiviation, formation d'ettringite différée, dissolution/précipitation de la portlandite,...).

déformable. Soit, en notant \mathcal{D} la puissance dissipée totale, toujours positive :

$$\begin{aligned} \underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} - \operatorname{div} \left(\left(\frac{p_l}{\rho_l} + \psi_l \right) \underline{\omega} \right) - \Sigma \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{q}{T} \cdot \underline{\operatorname{grad}}(T) &= \mathcal{D} \\ \Rightarrow \underbrace{\underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} - g_l \operatorname{div}(\underline{\omega}) - \Sigma \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial \Psi}{\partial t}}_{\mathcal{D}_1} &\underbrace{- \underline{\omega} \cdot \underline{\operatorname{grad}}(g_l)}_{\mathcal{D}_\eta} \underbrace{- \frac{q}{T} \cdot \underline{\operatorname{grad}}(T)}_{\mathcal{D}_T} = \mathcal{D} \end{aligned} \quad (8.33)$$

où g_l représente le potentiel de Gibbs de l'eau défini en (3.9).

Nous supposons que la dissipation totale se décompose en trois dissipations positives distinctes: \mathcal{D}_1 , \mathcal{D}_η et \mathcal{D}_T [30]. \mathcal{D}_η correspond à la dissipation visqueuse due au mouvement relatif de fluide par rapport au squelette, \mathcal{D}_T est la dissipation thermique due aux hétérogénéités de température et \mathcal{D}_1 est analysé au §8.4.3.

8.4.3 Bilan énergétique du squelette

Considérons seulement $\mathcal{D}_1 = \underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} - g_l \operatorname{div}(\underline{\omega}) - \Sigma \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial \Psi}{\partial t} \geq 0$. En utilisant les équations locales de conservation de masse d'eau et de glace (8.12) nous obtenons:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_1 &= \underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} + g_l \left(\frac{\partial m_l}{\partial t} + \dot{m}_{l \rightarrow c} \right) + g_c \left(\frac{\partial m_c}{\partial t} - \dot{m}_{l \rightarrow c} \right) - \Sigma \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial \Psi}{\partial t} \\ \Rightarrow \mathcal{D}_1 &= \dot{m}_{l \rightarrow g} (g_l - g_c) + \left(\underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} + g_l \frac{\partial m_l}{\partial t} + g_c \frac{\partial m_c}{\partial t} - \Sigma \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (8.34)$$

Le terme $\dot{m}_{l \rightarrow g} (g_l - g_c)$ exprime la dissipation due au changement de phase de l'eau en glace. Sous l'hypothèse d'égalité des potentiels chimiques de l'eau et de la glace, nous pouvons écrire en tout point:

$$g_c = g_l \quad \Rightarrow \quad \dot{m}_{l \rightarrow c} (g_l - g_c) = 0 \quad (8.35)$$

Comme $\Psi = \Psi_s + m_l \psi_l + m_c \psi_c$, $\Sigma = \Sigma_s + m_l s_l + m_c s_c$, $m_l = \phi_l \rho_l$, $m_c = \phi_c \rho_c$, $g_i = \frac{p_i}{\rho_i} + \psi_i$, et $d\psi_i = -p_i d\left(\frac{1}{\rho_i}\right) - s_i dT$ avec $i = l, c$ (cf. chapitre 3), (8.34) peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\mathcal{D}_1 = \underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} - \Sigma_s \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{i=l \text{ ou } c} p_i \frac{\partial \phi_i}{\partial t} - \frac{\partial \Psi_s}{\partial t} \quad (8.36)$$

Faisant clairement apparaître \mathcal{D}_1 comme la dissipation du squelette solide (\mathcal{D}_s), qui, sous l'hypothèse d'élasticité du squelette solide est nulle. Soit,

$$\mathcal{D}_1 = \mathcal{D}_s = 0 \quad (8.37)$$

8.4.4 Concept de pression et d'entropie de la matrice apparentes

Le relation (8.36) fait intervenir l'énergie libre du squelette. Afin de déterminer les équations constitutives du matériau poreux vide (i.e. squelette sans les interfaces) nous ferons, conformément à l'approche menée au chapitre 4, l'hypothèse que l'énergie libre du matériaux vide, notée Ψ_{mv} , ne dépend pas de S_c et que celle des interfaces, notée ϕU , est indépendante de $\underline{\varepsilon}$. Nous supposons, de plus, que la variation de porosité totale ϕ est suffisante pour décrire les variations de ϕU causées par la déformation de l'espace poreux. Ainsi :

$$\Psi_s = \Psi_{mv}(\underline{\varepsilon}, T, \varphi_l, \varphi_c) + \phi U(S_c, \phi, T) \quad (8.38)$$

Notons, que La combinaison de (8.36), (8.37), (8.38) et de la loi d'état⁴⁷ $p_c - p_l = \partial U / \partial S_c$ permet ainsi d'obtenir l'expression du taux d'énergie libre stocké dans le matériau vide sous la forme :

$$\frac{\partial \Psi_{mv}}{\partial t} = \underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} - \Sigma_{mv} \frac{\partial T}{\partial t} + \bar{p}_l \frac{\partial \varphi_l}{\partial t} + \bar{p}_c \frac{\partial \varphi_c}{\partial t} \quad (8.39)$$

avec Σ_{mv} l'entropie apparente du matériau vide définie par:

$$\Sigma_{mv} = \Sigma_s + \frac{\partial(\phi U)}{\partial T} \quad (8.40)$$

et \bar{p}_i la pression apparente de la phase i , réellement transmise à la matrice solide, définie par:

$$\bar{p}_i = p_i - \frac{\partial(\phi U)}{\partial \phi} \quad (8.41)$$

Dans le cadre de notre étude, il est plus pratique de raisonner sur les pressions de pores que sur leur déformation. Introduisons ainsi l'énergie libre complémentaire du matériau vide Ψ_{mv}^* définie comme la transformée de Legendre-Fenchel de Ψ_{mv} par rapport à φ_i :

$$\Psi_{mv}^* = \Psi_{mv} - \varphi_l \bar{p}_l - \varphi_c \bar{p}_c \quad (8.42)$$

permettant de réécrire (8.39) sous la forme :

$$\frac{\partial \Psi_{mv}^*}{\partial t} = \underline{\sigma} : \frac{\partial \underline{\varepsilon}}{\partial t} - \Sigma_{mv} \frac{\partial T}{\partial t} - \varphi_l \frac{\partial \bar{p}_l}{\partial t} - \varphi_c \frac{\partial \bar{p}_c}{\partial t} \quad (8.43)$$

et d'en déduire les équations d'état généralisées des matériaux poroélastiques saturés par plu-

⁴⁷ Cette loi d'état s'obtient de la même manière qu'au chapitre 4, mais en ne négligeant plus la déformation des phases en présence.

sieuses phases:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{\partial \Psi_{mv}^*}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}}, \quad \Sigma_{mv} = -\frac{\partial \Psi_{mv}^*}{\partial T}, \quad \varphi_i = -\frac{\partial \Psi_{mv}^*}{\partial \bar{p}_i} \quad (8.44)$$

8.4.5 Influence de l'énergie des interfaces

8.4.5.1 Sur la pression transmise au squelette

La relation (8.39) de laquelle dérive la loi d'état $\bar{p}_i = \partial \Psi_{mv} / \partial \varphi_i$ identifie la pression équivalente comme la pression de pore effectivement transmise à la matrice solide. C'est par conséquent cette pression, et non p_i , qui pilotera le risque d'endommagement de la matrice lors d'un cycle de gel-dégel. Il est possible, par une approche micromécanique (voir [25] et [33], la démonstration est reprise succinctement en annexe D.4), d'estimer, dans le cas de pores sphériques, $\partial(\phi U) / \partial \phi$ comme :

$$\frac{\partial(\phi U)}{\partial \phi} = \frac{2}{3} U \quad (8.45)$$

Dans le cadre de notre étude, la température minimale de cycle est de -20°C. Ce qui donne des saturations en glace maximales de l'ordre de 50% pour une énergie d'interface avoisinant 1 MPa (cf. chapitre 7). Il en découle que $2/3 U$ reste négligeable vis-à-vis des pressions de pores susceptibles d'endommager le matériau poreux (de l'ordre de la dizaine de MPa). Dans la suite du rapport, nous confondrons ainsi la pression de pore avec la pression de pore équivalente, soit

$$\bar{p}_i = p_i \quad (8.46)$$

Dans le cas où la température de sollicitation serait plus faible (à partir de -40°C), il faudrait tenir compte de l'effet des interfaces et par conséquent de la dissipation responsable de l'hystérésis entre les courbes de gel et de dégel mise en évidence en partie II.

8.4.5.2 Sur l'entropie du squelette

Nous avons vu au chapitre 4, que la variation d'entropie due à la présence des interfaces $\Delta \Sigma_{int}$ s'écrit $-\partial(\phi U) / \partial T = -\beta a_{lc}$, avec $\beta = \partial \gamma_{lc} / \partial T$ et a_{lc} la surface de l'interface liquide-glace par unité de volume de milieu poreux. L'ordre de grandeur de $\Sigma_{mv} - \Sigma_{mv}^0$ est donnée par⁴⁸ $C_{mv} \ln T / T_0$. Nous l'avons comparé à $\partial(\phi U) / \partial T$ pour les pâtes de ciment définies au chapitre

⁴⁸ Expression de $\Sigma_m - \Sigma_m^0$ en indéformable. L'expression dans le cas déformable est explicitée en (8.59c).

7. Les résultats obtenus, reportés en figure 8.5 avec $C_{mv} = 1,3$ MPa/K et $T_0 = 273,15$ K pour une pâte de ciment de rapport E/C=0,5 séchée puis resaturée (série P5-1d)⁴⁹, montrent que dans le cadre de notre étude (i.e. $S_c < 0,5$ et $T \geq -20^\circ\text{C}$), nous pouvons confondre la variation d'entropie du matériau sec avec celle du squelette. Dans la suite du mémoire, nous poserons ainsi :

$$d\Sigma_{mv} = d\Sigma_s \quad (8.47)$$

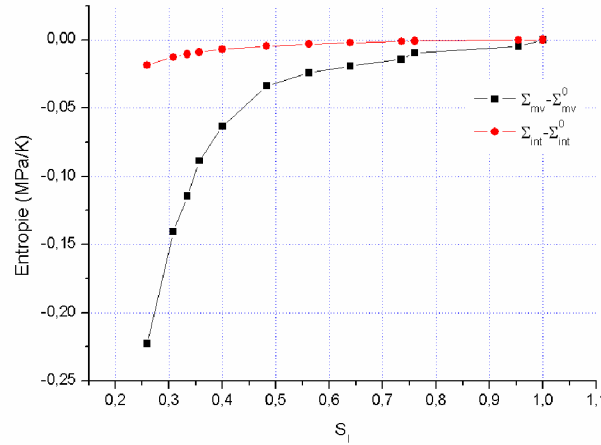


Figure 8.5: Comparaison entre la variation d'entropie du matériau sec et celle des interfaces pour un échantillon de rapport E/C=0,5 (série P5-1d)

Ce qui permet de réécrire la variation d'entropie du milieu poreux $d\Sigma$ comme :

$$d\Sigma = d\Sigma_{mv} + d(m_l s_l) + d(m_c s_c) \quad (8.48)$$

8.4.6 Equations constitutives du matériau poroélastique

La combinaison entre (8.44)-(8.46) et les relations de symétrie de Maxwell de $\Psi_{mv}(\underline{\underline{\varepsilon}}, p_i, T)$ (i.e. $\partial^2 \Psi_{mv} / \partial \alpha \partial \beta = \partial^2 \Psi_{mv} / \partial \beta \partial \alpha$, α et β étant tour à tour $\underline{\underline{\varepsilon}}, p_i$ et T) donne:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial p_i} = -\frac{\partial \varphi_i}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}}, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial T} = -\frac{\partial \Sigma_{mv}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}}, \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial T} = \frac{\partial \Sigma_{mv}}{\partial p_i} \quad (8.49)$$

Ces relations permettent de différencier (8.44) sous la forme :

⁴⁹ Nous avons pris les caractéristiques du type d'échantillon pour lequel la formation de glace est maximale afin de se place dans le cas où l'entropie des interfaces est maximale.

$$\underline{\underline{d\sigma}} = \underline{\underline{E}} : \underline{\underline{d\varepsilon}} - \sum_{i=l, g} \left(\underline{\underline{b_i}} dp_i \right) - \underline{\underline{E}} : \underline{\underline{\alpha}} dT \quad (8.50a)$$

$$d\varphi_l = b_l d\epsilon + \frac{1}{N_{ll}} dp_l + \frac{1}{N_{lc}} dp_c - \alpha_{\phi l} dT \quad (8.50b)$$

$$d\varphi_c = b_c d\epsilon + \frac{1}{N_{cl}} dp_l + \frac{1}{N_{cc}} dp_c - \alpha_{\phi c} dT \quad (8.50c)$$

$$d\Sigma_{mv} = \underline{\underline{E}} : \underline{\underline{\alpha}} : \underline{\underline{d\varepsilon}} - \sum_{i=l, c} (\alpha_{\phi i} dp_i) + C_{mv} \frac{dT}{T} \quad (8.50d)$$

en utilisant les notations suivantes:

- $\underline{\underline{E}} = \partial^2 \Psi_{mv}^* / \partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}$ est le tenseur d'ordre 4 des modules élastiques tangents à pression et température constantes. Il est aussi appelé tenseur d'élasticité drainé. Dans le cas d'un matériau vide élastique linéaire isotrope, on a :

$$\underline{\underline{E}} : \underline{\underline{d\varepsilon}} = \left(K - \frac{2}{3} G \right) tr(\underline{\underline{d\varepsilon}}) \underline{\underline{1}} + 2G \underline{\underline{d\varepsilon}} \quad (8.51)$$

- $\underline{\underline{b_i}} = -\partial^2 \Psi_{mv}^* / \partial \varepsilon \partial p_i$ est le tenseur d'ordre 2 qui caractérise le lien entre les variations de pression de la phase i à celles de la contrainte lors d'un test de relaxation ainsi qu'entre la variation de porosité et de déformation drainée. Dans le cas élastique isotrope, nous pouvons écrire [30] :

$$\underline{\underline{b_i}} = b_i \underline{\underline{1}}; b_c + b_l = b = 1 - \frac{K}{K_m} \quad (8.52)$$

avec K le module de compressibilité isotherme du matériau poreux drainé (ou sec) et K_m le coefficient de raideur isotherme de la matrice solide. Afin de déterminer b_c et b_l il nous faut une hypothèse géométrique sur la répartition des phases et leur morphologie. Dans cette étude nous supposerons une morphologie similaire pour le liquide et la glace, nous pouvons ainsi écrire [35] :

$$i = l, c; b_i = S_i b \quad (8.53)$$

- $1/N_{ij} = -\partial^2 \Psi_{mv}^* / \partial p_i \partial p_j$. Dans le cas d'un milieu poreux saturé par les phases liquide et solide de l'eau, nous avons [31] :

$$\frac{1}{N_{ll}} + \frac{1}{N_{lc}} = \frac{b_l - \phi_0 (1 - S_c)}{K_m}, \quad \frac{1}{N_{cc}} + \frac{1}{N_{cl}} = \frac{b_c - \phi_0 S_c}{K_m} \quad (54)$$

$$\frac{1}{N} = \frac{b - \phi_0}{K_m} \quad (55)$$

- $\underline{\underline{\alpha}}$ tel que $\underline{\underline{E}} : \underline{\underline{\alpha}} = -\partial^2 \Psi_{mv}^* / \partial \varepsilon \partial T$ est le tenseur de dilatation volumique du matériau vide.

Dans le cas élastique isotrope nous avons [30] :

$$\underline{\underline{\alpha}} = \frac{\alpha}{3} \underline{\underline{1}} \quad (8.56)$$

$$\underline{\underline{E}} : \underline{\underline{\alpha}} = \alpha K \underline{\underline{1}} \quad (8.57)$$

où α est le coefficient de dilatation volumique du matériau vide.

- $\alpha_{\phi_i} = \partial^2 \Psi_{mv} / \partial T \partial p_i$ est coefficient de dilatation volumique relatif à la porosité partielle de la phase i . Nous avons en notant $\alpha_\phi = \alpha(b - \phi_0)$:

$$\alpha_{\phi l} = S_l \alpha_\phi ; \alpha_{\phi c} = S_c \alpha_\phi ; \alpha_{\phi l} + \alpha_{\phi c} = \alpha_\phi \quad (8.58)$$

- $C = C_{mv} = -T (\partial^2 \Psi_{mv}^* / \partial T^2)$ est la capacité calorifique à pression constante du matériau vide.

Les propriétés thermophysiques du matériau vide sont supposées constantes et homogènes. Dans le cas élastique linéaire isotrope, en notant $\epsilon = tr(\underline{\underline{\epsilon}})$ et en prenant comme conditions initiales $\underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}, 0) = 0$, $\underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x}, 0) = 0$, $p_i(\underline{x}, 0) = 0$, $T(\underline{x}, 0) = T_0$, $\varphi_i(\underline{x}, 0) = 0$ et $S_m(\underline{x}, 0) = S_m^0$, (8.50) peut s'intégrer sous la forme:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \left(K - \frac{2}{3} G \right) \epsilon \underline{\underline{1}} + 2G \underline{\underline{\epsilon}} - \left(\sum_{i=l,g} (b_i p_i) + \alpha K (T - T_0) \right) \underline{\underline{1}} \quad (8.59a)$$

$$\varphi_i = b_i \epsilon + \frac{1}{N_{il}} p_l + \frac{1}{N_{ic}} p_c - \alpha_{\phi i} (T - T_0) ; \quad i = l \text{ ou } c \quad (8.59b)$$

$$\Sigma_{mv} - \Sigma_{mv}^0 = \alpha K \epsilon - \sum_{i=l,g} (\alpha_{\phi i} p_i) + C_{mv} \ln \frac{T}{T_0} \quad (8.59c)$$

8.5 Conservation de la quantité de mouvement

Considérons le milieu poreux constitué, à l'instant t , du squelette solide (indice s), d'eau (indice l) et de glace (indice g). En négligeant les forces de champ, le milieu poreux n'est soumis qu'aux efforts de contact sur sa surface ($\partial\Omega$), s'appliquant, sans distinction, aux constituants solides (matrice et glace) et fluide (eau liquide). Ils sont représentés par la densité surfacique $\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n}$, avec \underline{n} le vecteur normal unitaire sortant à la surface considérée. Le bilan de la quantité de mouvement du milieu poreux, à l'instant t , dans le domaine Ω s'écrit localement⁵⁰ [102]:

$$div(\underline{\underline{\sigma}}) = \underline{0} \quad (60a)$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = (\underline{\underline{\sigma}})^T \quad (60b)$$

⁵⁰ $(\star)^T$ est l'opérateur "transposée".

qui, combinée à (8.59) donne:

$$\underline{div} \left[\left(K - \frac{2}{3}G \right) \underline{\epsilon} + 2G\underline{\underline{\epsilon}} - \left(\sum_{i=l,c} b_i p_i + \alpha K(T - T_0) \right) \underline{1} \right] = \underline{0} \quad (8.61)$$

Soit, en notant $\underline{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{2} \left[\underline{grad}(\underline{\xi}) + \left[\underline{grad}(\underline{\xi}) \right]^T \right]$, en supposant les propriétés élastiques du matériau drainé (K , G , b et α) constantes et homogènes et en utilisant les relations entre les opérateurs gradient, divergence et rotationnel (cf. annexe D.2), nous obtenons l'équation de Navier:

$$\left(K + \frac{4}{3}G \right) \nabla^2 \underline{\xi} + \left(K - \frac{1}{3}G \right) \underline{rot}(\underline{rot}(\underline{\xi})) - \underline{grad} \left[\sum_{i=l,c} b_i p_i + \alpha K(T - T_0) \right] = \underline{0} \quad (8.62)$$

qui, sachant que $\underline{div}(\underline{\xi}) = \epsilon$, peut se réécrire sous la forme :

$$\underline{grad} \left[\left(K + \frac{4}{3}G \right) \epsilon + \sum_{i=l,c} b_i p_i + \alpha K(T - T_0) \right] + \frac{5}{3}G \underline{rot}(\underline{rot}(\underline{\xi})) = \underline{0} \quad (8.63)$$

L'intégration de (8.63), sous (8.6) (i.e. $p_{cap} = \Sigma_f (T_0 - T) + \mathcal{C}_f ((T - T_0) + T \ln(\frac{T_0}{T}))$) dans le cas unidimensionnel (i.e. $\frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{\partial \xi}{\partial z} = 0$ et $\xi_y = \xi_z = 0$) donne :

$$\left(K + \frac{4}{3}G \right) \epsilon - (b p_l + b_c p_{cap}(T) + \alpha K(T - T_0)) = f(t) \quad (8.64)$$

avec $f(t)$ une fonction du temps qui dépend des conditions limites en force (ou en déplacement) du problème. Nous voyons ainsi que ϵ est une fonction explicite de p_l et de T .

8.6 Modélisation macroscopique du comportement au gel-dégel

8.6.1 Récapitulation des équations disponibles et choix des inconnues principales

Le problème poroélastique développé dans cette partie est défini par les lois de conservation de la masse et de la quantité de mouvement, les équations constitutives du fluide, de la glace et du squelette, l'équilibre chimique eau/glace, et enfin les lois de transport Darcéen et de conductivité thermique. En raison de l'hypothèse des petites perturbations, les équations de champs sont définies par rapport à la configuration fixe Ω_0 . L'ensemble des équations et des inconnues du problème poroélastique est reporté dans le tableau 8.1 :

Le tableau récapitulatif met en évidence qu'une équation supplémentaire est nécessaire pour

Nature	Formulation	n_i	n_e
Conservation de la masse	$\frac{\partial m_l}{\partial t} = -div(\underline{\omega}) - \dot{m}_{l \rightarrow c}$ $\frac{\partial m_c}{\partial t} = \dot{m}_{l \rightarrow c}$ $\frac{\partial m_s}{\partial t} = 0$	7 m_i, m_s $\underline{\omega}, \dot{m}_{l \rightarrow c}$	3
Conservation de la quantité de mouvement	$div(\underline{\underline{\sigma}}) = 0$ $\underline{\underline{\sigma}} = {}^t \underline{\underline{\sigma}}$	9 $\underline{\underline{\sigma}}$	6
Equations constitutives de l'eau et de la glace	$\frac{dp_i}{\rho_i} = \frac{1}{K_i} dp_i - \alpha_i dT$ $ds_i = \frac{c_{p,i}}{T} dT - \alpha_i \frac{dp_i}{\rho_i}$	7 ρ_i, p_i, s_i, T	4
Equations constitutives du squelette solide	$\underline{\underline{\sigma}} = \left(K - \frac{2}{3} G \right) \epsilon + 2G \underline{\underline{\epsilon}} - \left(\sum_{i=l,c} (b_i p_i) + \alpha K (T - T_0) \right) \underline{\underline{1}}$ $\varphi_i = b_i \epsilon + \frac{1}{N_{il}} p_l + \frac{1}{N_{ic}} p_c - \alpha \varphi_i (T - T_0)$ $\Sigma_{mv} - \Sigma_{mv}^0 = \alpha K \epsilon - \sum_{i=l,g} (\alpha \varphi_i p_i) + C_{mv} \ln \frac{T}{T_0}$	12 $\underline{\underline{\epsilon}}, \varphi_i, \Sigma_m$	9
Equilibre chimique eau/glace	$dp_{cap} = -\rho_c (s_l - s_c) dT - \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_l} \right) dp_l$ $\text{avec } p_{cap} = p_c - p_l$	0	1
Transport Darcéen	$\underline{\omega} = -\rho_l^0 \frac{\kappa(S_c)}{\eta(T, p_l)} \underline{grad}(p_l)$	1 S_c	3
Bilan entropique	$T \frac{\partial \Sigma}{\partial t} \geq \dot{r} - T div(s_l \underline{\omega}) - div(\underline{q}) - \frac{q}{T} \cdot \underline{grad}(T)$ $\text{avec } \Sigma = \Sigma_{mv} + m_l s_l + m_c s_c$	3 \underline{q}	1
Conduction thermique	$\underline{q} = -\lambda \underline{grad}(T)$	0	3
Relations entre les variables	$m_i = \phi_i \rho_i$ $\phi_l = \phi_0 (1 - S_c) + \varphi_l \text{ \& } \phi_c = \phi_0 S_c + \varphi_c$ $\phi_l + \phi_c = \phi$	3 ϕ_i, ϕ	5
Compatibilité géométrique	$\underline{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{2} \left[\underline{grad}(\xi) + \left[\underline{grad}(\xi) \right]^t \right]$	3 $\underline{\xi}$	9
Total		45	44

Tableau 8.1: Tableau récapitulatif de l'ensemble des équations (n_e) et inconnues (n_i) du problème poroélastique du gel d'une structure poreuse. Pour alléger les notations, l'indice i a été utilisé pour faire tour à tour référence à l'eau liquide ou à la glace.

la résolution du problème poromécanique. Cette équation peut être l'évolution de S_c en fonction de la température. L'existence d'une telle relation est mis en évidence en partie II et sa détermination expérimentale a fait l'objet de la partie III.

Une étude de l'ensemble des relations disponibles ainsi que des conditions aux limites et initiale nous montre que p_c , $\underline{\underline{\epsilon}}$, $\underline{\underline{\sigma}}$, ρ_l , ρ_c , s_l , s_c et Σ_m sont des fonctions explicites directes de p_l et T . Ces deux variables s'imposent donc comme inconnues principales du problème à résoudre. La première est associée à la de la masse d'eau et la seconde l'équation de la chaleur.

8.6.2 Dépendance en pression et en température des propriétés physiques des phases en présence

8.6.2.1 Coefficients thermophysiques

En accord avec l'analyse reportée en annexe D.5, nous retiendrons les formules suivantes pour les coefficients thermophysiques de l'eau et de la glace ($\theta = T - 273,15$: température en degré Celsius):

Coef.	liquide	glace	Unité
c_{pi}	4,218	2,111	[J/(gK)]
α_i	$-68,7 + 24,732 \theta$	160	$\text{cm}^3/(\text{m}^3\text{K}^{-1})$
λ_i	$0,5622 + 0,0017 \theta$	$2,15 - 0,0123 \theta$	[W/(mK)]
K_i	1970	4305	[MPa]

Dans la suite, nous noterons \star^0 la valeur de la constante thermophysique \star à 0°C ($\theta = 0$) et $\Delta\star$ sa variation par degré Kelvin. Soit :

$$\star = \star^0 + \Delta\star \theta \quad (8.65)$$

8.6.2.2 Masses volumiques

En prenant K_l , K_c et α_c constant, en considérant une variation linéaire de α_l avec la température, et sous l'hypothèse de petites variations de porosités, les équations constitutives de l'eau et la glace (3.11a) (i.e. $\frac{d\rho_i}{\rho_i} = \frac{1}{K_i} dp_i - \alpha_i dT$) s'intègrent sous la forme :

$$\rho_l = \rho_l^0 \left[1 + \frac{p_l}{K_l^0} - \left(\alpha_l^0 + \Delta\alpha_l \frac{(T - T_0)}{2} \right) (T - T_0) \right] \quad (8.66)$$

$$\rho_c = \rho_c^0 \left(1 + \frac{p_c}{K_c^0} - \alpha_c^0 (T - T_0) \right) \quad (8.67)$$

Dans la suite du mémoire, la notation suivante est utilisée :

$$\alpha_l^* = \alpha_l^0 + \Delta\alpha_l \frac{(T - T_0)}{2} \quad (8.68)$$

$$\alpha_c^* = \alpha_c^0 \quad (8.69)$$

8.6.2.3 Entropies massiques

L'influence de la pression d'eau (resp. de glace) sur l'entropie massique est négligeable⁵¹. Soit,

⁵¹ L'ordre de grandeur de $c_{p,i} \ln(T/T_0)$ pour $T - T_0 \approx -10^\circ\text{C}$ est de $0,01 \text{ kJ}/(\text{kg K})$. Ainsi, comme $\alpha_i \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $\rho_i \approx 1000 \text{ kg/m}^3$ il faudrait des pressions de l'ordre de 1000 MPa pour que le terme $\alpha_i(p_i - p_i^0)/\rho_i$ soit du

en négligeant la variation de c_{pl} et c_{pc} les équations constitutives de l'eau et la glace (3.11b) (i.e. $ds_i = \frac{c_{p,i}}{T}dT - \alpha_i \frac{dp_i}{\rho_i}$) s'intègrent sous la forme :

$$s_l - s_l^0 = c_{pl}^0 \ln \frac{T}{T_0} \quad (8.70a)$$

$$s_c - s_c^0 = c_{pc}^0 \ln \frac{T}{T_0} \quad (8.70b)$$

De même, dans le cas des petites déformations $\underline{\epsilon} \ll 1$. Ainsi, pour des pressions d'eau et de glace largement inférieures à 1000 MPa, le terme $\alpha K \epsilon - \sum_{i=l,g} (\alpha_{\phi i} p_i)$ dans (8.59c) est largement inférieur à 0,1 MPa. $C_{mv} \ln \frac{T}{T_0}$ étant de l'ordre du MPa, l'expression de la variation d'entropie du matériau vide peut se résumer à :

$$\Sigma_{mv} - \Sigma_{mv}^0 = C_{mv} \ln \frac{T}{T_0} \quad (8.71)$$

8.6.3 Condition initiale

L'état de référence est défini comme le matériau non déformé, saturé par de l'eau liquide de pression homogène égale à la pression atmosphérique et de température homogène égale à $T_0 = 273$ K. Par conséquent, à $t = 0$, nous posons:

$$\begin{cases} p_l = p_{atm} \approx 0 \text{ MPa} \\ T = T_0 \end{cases} \quad (8.72)$$

8.6.4 Ecriture des équations principales

Pour une lecture plus aisée, les calculs de cette section sont reportés en annexe D.7.

8.6.4.1 Equation relative à la pression de liquide

Notons dm la masse totale d'eau (sous forme liquide et solide), contenue dans un VER de milieu poreux à l'instant t . Par définition, m s'écrit :

$$\frac{1}{\rho_l^0} dm = \frac{1}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) = d \left[\frac{\rho_l}{\rho_l^0} (\phi_0 S_l + \varphi_l) + \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \frac{\rho_c}{\rho_c^0} (\phi_0 S_c + \varphi_c) \right] \quad (8.73)$$

qui, en utilisant les équations constitutives du liquide et de la glace (cf. chapitre 4 ou tableau

même ordre de grandeur que $c_{p,i} \ln(T/T_0)$. Ce qui n'est pas envisageable dans des matériaux cimentaires où la limite en traction est de seulement quelques MPa

8.1) et en négligeant les termes de second ordre devient :

$$\frac{1}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) = d \left[\phi_0 S_c \left(\frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} - 1 \right) + \sum_{i=l \text{ ou } c} \left[\left(\frac{p_i}{K_i^0} - \alpha_i^* (T - T_0) \right) \phi_0 S_i \right] + \varphi_l + \varphi_c \right] \quad (8.74)$$

En utilisant les relations $S_l = 1 - S_c$ et (8.6), le terme $\sum_{i=l \text{ ou } c} \left[\left(\frac{p_i}{K_i^0} - \alpha_i^* (T - T_0) \right) \phi_0 S_i \right]$ peut s'écrire en fonction des seules inconnues p_l et T sous la forme:

$$\begin{aligned} \sum_{i=l \text{ ou } c} \left[\left(\frac{p_i}{K_i^0} - \alpha_i^* (T - T_0) \right) \phi_0 S_i \right] &= \left[\frac{\phi_0}{K_l^0} + \phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_l^0} \right) \right] p_l \\ &\quad - [\phi_0 \alpha_l^* + \phi_0 S_c (\alpha_c^* - \alpha_l^*)] (T - T_0) + \frac{\phi_0 S_c}{K_c^0} p_{cap}(T) \end{aligned} \quad (75)$$

En procédant de manière similaire, $\varphi_l + \varphi_g$ peut également s'exprimer comme fonction des seules inconnues ϵ , p_l et T , soit :

$$\varphi_l + \varphi_c = b \epsilon + \frac{p_l}{N} - \alpha (b - \phi_0) (T - T_0) + \left(\frac{b_c - \phi_0 S_c}{K_m} \right) p_{cap}(T) \quad (8.76)$$

En injectant (8.75) et (8.76) dans (8.74) nous obtenons une relation fonction de ϵ , p_l et de T pour la variation de masse d'eau d'un VER de milieu poreux. Finalement, la combinaison de cette dernière aux équations de transport Darcéen de l'eau (8.13), de conservation de la masse d'eau (8.12) et de la quantité de mouvement (8.64) donne l'équation différentielle non-linéaire, fonction de p_l et T , relative à la variation de pression de liquide du VER lors d'un cycle de gel-dégel :

$$\text{div} \left(\frac{\kappa(S_c)}{\eta(T, p_l)} \underline{\text{grad}}(p_l) \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(A + B p_l + C (T_0 - T) + D p_{cap}(T) + \frac{b f(t)}{K + 4/3 G} \right) \quad (8.77)$$

avec $A = \phi_0 S_c (\rho_c^0 / \rho_l^0 - 1)$ correspondant aux pressions hydrauliques⁵² dues à la différence de densité entre l'eau et la glace, $B = \frac{\phi_0}{K_l^0} + \phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_l^0} \right) + \frac{1}{N} + \frac{b^2}{K + 4/3 G}$ traduisant le comportement élastique des différentes phases en présence, $C = -\phi_0 \alpha_l^* - \alpha \left(\frac{4/3 G b}{K + 4/3 G} - \phi_0 \right) - \phi_0 S_c (\alpha_c^* - \alpha_l^*)$ correspondant aux pressions induites par les dilatations et contractions thermiques des différentes phases et enfin $D = \phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_m} \right) + b_c \left(\frac{1}{K_m} + \frac{b}{K + 4/3 G} \right)$ correspondant aux pressions engendrées par le phénomène de cryosuction⁵³, supposé instantané, à l'échelle d'un VER.

⁵² Le terme "pression hydrauliques" a été introduit par Powers dans [107].

⁵³ Migration du liquide vers le cristal de glace. Cette migration est due à la dépressurisation du liquide en contact avec la glace, qui est imposée par l'équilibre chimique (8.6) des deux phases.

8.6.4.2 Equation relative à la température

La partition des dissipations (8.33), combinée au premier principe de la thermodynamique (8.22) donne l'équation de la chaleur dans le cas d'un milieu poreux saturé par de l'eau, mobile, et de la glace:

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial t} + \text{div}(s_l \underline{\omega}) \right) &= \mathcal{D}_s + \mathcal{D}_\eta + \dot{r} - \text{div}(\underline{q}) \\ \Rightarrow T \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial t} + s_l \text{div}(\underline{\omega}) \right) &= \mathcal{D}_s + \mathcal{D}_\eta + \dot{r} - \text{div}(\underline{q}) - T (\underline{\omega} \cdot \underline{\text{grad}}(s_l)) \end{aligned} \quad (8.78)$$

Nous supposons le terme source nul ($\dot{r} = 0$). De plus, sous les hypothèses de squelette élastique et de dissipation visqueuse fluide négligeable, nous avons:

$$\mathcal{D}_s = \mathcal{D}_\eta = 0 \quad (8.79a)$$

De plus, il est démontrable que dans le cas où les transferts de chaleur dûs au transport d'eau et à la dissipation visqueuse sont négligeables devant celui dû à la conduction thermique (nombres de Péclet et de Brinkman largement inférieur à 1) [30],

$$\text{div}(\underline{q}) \gg T (\underline{\omega} \cdot \underline{\text{grad}}(s_l)) \quad (8.80)$$

Soit, en combinant (8.79a), 8.80) et les équations de conservation de l'eau et de la glace (i.e.

$\text{div}(\underline{\omega}) = -\dot{m}_{l \rightarrow c} - \frac{\partial m_l}{\partial t}$ et $0 = \dot{m}_{l \rightarrow c} - \frac{\partial m_c}{\partial t}$) avec (8.78),

$$T \left[\frac{\partial \Sigma}{\partial t} - s_l \frac{\partial m_l}{\partial t} - s_c \frac{\partial m_c}{\partial t} \right] = T (s_l - s_c) \dot{m}_{l \rightarrow c} - \text{div}(\underline{q}) \quad (8.81a)$$

Finalement, comme $\Sigma = \Sigma_s + m_l s_l + m_c s_c$, nous obtenons:

$$T \left(\frac{\partial \Sigma_{mv}}{\partial t} + m_l \frac{\partial s_l}{\partial t} + m_c \frac{\partial s_c}{\partial t} \right) = T (s_l - s_c) \dot{m}_{l \rightarrow c} - \text{div}(\underline{q}) \quad (8.82)$$

où $(s_l - s_c) \dot{m}_{l \rightarrow c}$ correspond au dégagement de chaleur dû aux phénomènes exothermiques de solidification ou endothermique de fusion et $-\text{div}(\underline{q})$ correspond au transfert de chaleur par conduction et s'exprime en fonction de la température via (8.30). Conformément aux lois constitutives du solide, de l'eau et de la glace et à l'équation de conservation de la masse de glace (voir tableau 8.1) et sous les hypothèses de petite perturbation et de petite variation de masse volumique de glace, nous écrirons $\dot{m}_{l \rightarrow c}$ sous la forme simplifiée :

$$\dot{m}_{l \rightarrow c} = \rho_c^0 \phi_0 \frac{\partial S_c}{\partial t} \quad (8.83a)$$

Finalement, en remplaçant m_l et m_c ainsi que Σ_{mv} , s_l et s_c par leur expression explicitées respectivement en (8.11) et en (8.70), (8.82) donne, en négligeant les termes du second ordre, l'équation différentielle non-linéaire, fonction de p_l et T , relative à la variation de température du VER lors d'un cycle de gel-dégel :

$$div(\lambda(S_c, T) \underline{grad}(T)) = \frac{\partial T}{\partial t} \left[T \phi_0 \left[\left(\Sigma_f + \mathcal{C}_f \ln \frac{T}{T_0} \right) \frac{\partial S_c}{\partial T} \right] - (\mathcal{C}_{mv} + \phi_0 \mathcal{C}_{pl} - S_c \mathcal{C}_f) \right] \quad (8.84)$$

où $\mathcal{C}_{pl} = \rho_l^0 c_{pl}$. Nous rapellons que $\Sigma_f = \rho_c^0 (s_l^0 - s_c^0)$ et $\mathcal{C}_f = \rho_c^0 (c_{pl} - c_{pc})$ sont des constantes positives traduisant respectivement l'entropie de fusion et la différence de capacité calorifique entre le liquide et la glace.

8.6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, le modèle poromécanique visant à estimer le comportement d'un échantillon poreux soumis à des cycles de gel-dégel sous gradient thermique a été développé. L'approche choisie est basée sur le couplage entre l'augmentation volumique de 9% accompagnant la transformation de l'eau en glace, les transferts d'eau non gelée et de chaleur au sein du réseau poreux et le comportement thermomécanique de chaque constituant.

Dans le cas de structures unidimensionnelles, élastiques linéaires et sous l'hypothèses des petites déformations et petits déplacements, nous avons alors établi que ce problème fortement couplé peut se réduire à un système non-linéaire de deux équations et deux inconnues, la pression de liquide et la température :

$$div \left(\frac{\kappa(S_c)}{\eta(T, p_l)} \underline{grad}(p_l) \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(A + B p_l + C (T_0 - T) + D p_{cap}(T) + \frac{b f(t)}{K + 4/3G} \right) \quad (8.85)$$

$$div(\lambda(S_c, T) \underline{grad}(T)) = \frac{\partial T}{\partial t} \left[T \phi_0 \left[\left(\Sigma_f + \mathcal{C}_f \ln \frac{T}{T_0} \right) \frac{\partial S_c}{\partial T} \right] - (\mathcal{C}_m + \phi_0 \mathcal{C}_{pl} - S_c \mathcal{C}_f) \right]$$

L'enjeu du chapitre suivant est de bâtir l'algorithme de résolution numérique d'un tel système.

Chapitre 9

Résolution numérique du problème

Dans le cadre de notre étude, nous avons opté pour une résolution numérique par la méthode des volumes finis. Les raisons qui ont appuyé ce choix sont la facilité de mise en œuvre dans le cas des équations de conservation (notamment vis-à-vis de l'écriture des flux) et le lien direct entre les équations discrétisées et leur interprétation physique (équilibre local de chaque volume de contrôle).

Comme nous l'avons vu précédemment, la connaissance de la relation entre S_c et T est nécessaire à la résolution du problème de gel-dégel des matériaux cimentaires. La première étape est donc la construction, par interpolation des données expérimentales, de la fonction continue liant ces deux paramètres.

Par la suite, les équations discrétisées du problème sont développées. Enfin, les différents tests permettant de valider le schéma de résolution numérique sont présentés.

9.1 Interpolation de la courbe $S_l(x, t) = 1 - S_c(x, t)$

Comme point de départ de cette étude, nous nous sommes intéressés aux courbes de rétention d'eau, donnant la relation entre la pression capillaire (p_{cap}) et la saturation (S_l) pour un matériau poreux en séchage/mouillage. En effet, ces dernières ont été l'objet de nombreuses études depuis les années 60 [7]. Nous disposons ainsi d'un grand nombre d'expressions mathématiques simples permettant d'interpoler, avec un minimum de paramètres, les points expérimentaux. Dans le cas des matériaux cimentaires, la fonction d'interpolation la plus utilisée est celle développée par Van Genuchten dans [136]. Elle exprime la saturation en fonction de la pression capillaire via le module capillaire⁵⁴ (α), un paramètre dépendant de la géométrie et de la distribution du réseau poreux (m) et la proportion en eau non évaporable ($S_{l,\infty}$).

$$S_l = S_{l,\infty} + (1 - S_{l,\infty}) \left[1 + (\alpha p_{cap})^{\frac{1}{1-m}} \right]^{-m} \quad 0 < m < 1 \quad (9.1)$$

Le coefficient m est compris strictement entre 0 et 1. Pour $m \rightarrow 0$, la courbe $S_l(p_{cap})$ est constante et pour $m \rightarrow 1$, une variation brutale de saturation est observée.

⁵⁴ Le module capillaire peut être interprété comme l'inverse de la pression de bullage.

9.1.1 Expression de la fonction d'interpolation en dégel

Dans le cas du gel-dégel, nous nous intéressons aux courbes $S_l(\theta)$ et non à $S_l(p_{cap})$. Cependant, la température et la pression capillaire étant reliées par une relation bijective (voir partie II), il semble naturel d'utiliser le même type de fonction d'interpolation qu'en rétention d'eau. Soit, en dégel, ou la courbe $S_l(\theta)$ observée est généralement sigmoïdale, nous poserons :

$$S_{l,dégel} = \phi_T + (1 - \phi_T) \left(1 + \left(\frac{\theta}{\theta_b} \right)^{\frac{1}{1-n}} \right)^{-n} \quad (9.2)$$

où ϕ_T , compris entre 0 et 1, traduit la limite de la fonction $S_l(\theta)$ lorsque θ tend vers le zéro absolu (-273,15 °C), θ_b est une température caractéristique en Celsius, toujours négative, et n , compris strictement entre 0 et 1, le coefficient caractéristique de la forme de la courbe. De plus, par souci faciliter l'interpolation, nous remplacerons θ_b par θ^* , définie comme la température annulant la dérivée seconde de $S_l(\theta)$ et aisément déterminable expérimentalement. La relation entre θ_b et θ^* est:

$$\theta^* = n^{1-n} \theta_b \quad (9.3)$$

Ce qui donne finalement:

$$S_{l,dégel} = \phi_T + (1 - \phi_T) \left(1 + n \left(\frac{\theta}{\theta^*} \right)^{\frac{1}{1-n}} \right)^{-n} \quad (9.4)$$

avec

$$0 < n < 1, \quad 0 \leq \phi_T \leq 1; \quad \theta^* < 0$$

L'allure de $S_{l,dégel}$ pour $\phi_T = 0$, $\theta^* = -10^\circ\text{C}$ et différentes valeurs de n est reportée en figure 9.1.

9.1.2 Expression de la fonction d'interpolation en gel

En gel, plusieurs pics de formation de glace sont usuellement observés (généralement 2 ou 3). Néanmoins, les différents pics se produisent à des températures sensiblement différentes (i.e. environ -5°C, -25°C et -40°C). Nous pouvons ainsi envisager les courbes de gel comme la juxtaposition de plusieurs fonctions sigmoïdales de type $S_{l,dégel}(\theta)$. Dans ce cas, on aurait:

$$S_{l,gel} = \phi_{T'} + \sum_{i=1}^k \phi_i \left(1 + n_i \left(\frac{\theta}{\theta_i^*} \right)^{\frac{1}{1-n_i}} \right)^{-n_i} \quad (9.6)$$

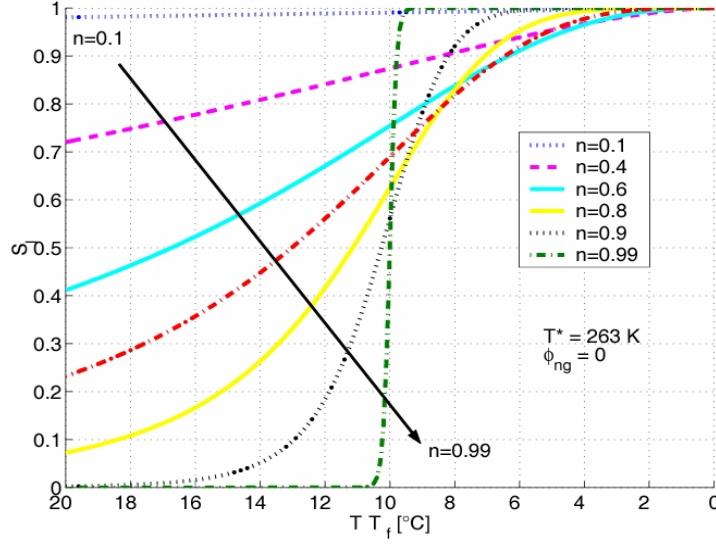


Figure 9.1: Allure de la courbe $\left(1 + n \left(\frac{\theta}{\theta^*}\right)^{\frac{1}{1-n}}\right)^{-n}$ en prenant $\theta^* = -10^\circ\text{C}$ et n variant de 0.1 à 0.99.

où k représente le nombre de pics de gel, $\phi_{T'}$ la limite théorique de la fonction $S_l(\theta)$ aux très basses températures alors que θ_i^* , n_i et ϕ_i sont respectivement la température à laquelle survient le pic de gel, le coefficient de forme de la courbe et la proportion d'eau affectée par la $i^{\text{ème}}$ fonction sigmoïdale.

Le degré de saturation est compris entre 0 et 1. Par conséquent, la somme des ϕ_i doit être égale à $(1 - \phi_{T'})$. Ce qui permet de fixer le paramètre $\phi_{T'}$ comme:

$$\phi_{T'} = 1 - \sum_i \phi_i \quad (9.7)$$

De plus chaque ϕ_i représente une proportion volumique. Ils doivent ainsi être eux-mêmes compris entre 0 et 1, soit:

$$0 < \phi_i < 1 \quad (9.8)$$

9.1.3 Relation supplémentaire sur la continuité des courbes de gel-dégel

La courbe $S_l(\theta)$ est continue lors d'un cycle de gel-dégel. Ce qui implique l'égalité entre les courbes de saturation en gel et en dégel à la température où le dégel commence (notée θ_{dg}). Soit:

$$S_{l,gel}(\theta_{dg}) = S_{l,dégel}(\theta_{dg}) \quad (9.9)$$

La combinaison de (9.4), (9.6) et (9.9) permet alors de fixer le paramètre ϕ_T :

$$\phi_T = \frac{S_{l,gel}(\theta_{dg}) - f_{n,\theta^*}(\theta_{dg})}{1 - f_{n,\theta^*}(\theta_{dg})} \quad (9.10)$$

$$\text{avec } f_{n,\theta^*}(\theta) = \left(1 + n \left(\frac{\theta}{\theta^*}\right)^{\frac{1}{1-n}}\right)^{-n}$$

En conclusion, seulement 1 paramètre (n) doit être fitté pour chaque courbe de dégel et $2 * k$ paramètres ($(n_i, \phi_i)_{i=1 \rightarrow k}$) en gel, k étant le nombre de pics de formation de glace.

9.1.4 Test des fonctions d'interpolation

9.1.4.1 Définition des échantillons testés et des cycles de gel-dégel

Des.	P3-C1d	P4-C1d	P5-C1d	P3-C2	P4-C2
E/C	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4
ϕ	0,214	0,293	0,381	0,194	0,276
Cond.	Etuve à 60°C puis saturation sous vide			Conservé en ambiance humide	

Tableau 9.1: Tableau récapitulatif des caractéristiques des échantillons testés

La courbe d'interpolation a été testée sur les courbes $S_l(\theta)$ de pâtes de ciment de rapport E/C=0,3, 0,4 et 0,5. Le protocole de malaxage est identique à celui décrit en annexe C.2. Le ciment est coulé dans des moules cubiques de 15 cm d'arête. Après gâchage les échantillons sont conservés pendant 6 mois dans de l'eau saturée en chaux. Ils sont ensuite carottés et sciés en pastilles d'environ 2 cm d'épaisseur et 3 cm de diamètre (6 pastilles par moules) puis conservés dans de l'eau saturée en chaux pendant au moins 1 mois. Enfin, ils sont soit testés directement soit resaturés sous vide après un séchage à 60°C avant d'être testés. Les caractéristiques des échantillons, leur désignation et leur mode de conservation sont reportés au tableau 9.1.

Nous avons fait subir à chaque échantillon une série de 5 à 6 cycles de gel-dégel dont la température minimale est respectivement (-5°C⁵⁵), -10°C, -15°C, -20°C, -25°C ou -30°C. Avant chacun des cycles, une descente et remontée rapide en température est réalisée, permettant ainsi d'amorcer le processus de gel et de s'affranchir des phénomènes de surfusion sans avoir recours à un agent de nucléation. Seuls les graphiques relatifs aux pastilles référencées P3-C1d sont présentés dans le corps du rapport. Les autres graphiques, similaires, sont reportés en

⁵⁵ Le cycle à -5°C n'a été réalisé que sur les pâtes P4-C1d et P5-C1d.

annexe E.

9.1.4.2 Interpolation des données expérimentales en gel

Le première étape dans l'interpolation des données expérimentales consiste à calculer la dérivée de la courbe expérimentale $S_l(\theta)$. L'analyse de $dS_l/d\theta$ permet de connaître de nombre de pics de gel (valeur du paramètre k) ainsi que les températures caractéristiques de chaque pic (θ_i^*). Par exemple, dans le cas de la pâte de ciment P3-C1d, deux pics de gel sont observés à des températures voisines de -4°C et -31°C (cf. figure 9.2).

Connaissant le nombre de pics et la valeur des températures caractéristiques, nous pouvons procéder à l'ajustage des paramètres $(n_i, \phi_i)_{i=1 \rightarrow k}$. Pour ce faire, le logiciel "Origin 7" de "OriginLab Corporation" a été utilisé. Nous avons reporté en figure 9.3 les points expérimentaux des 5 courbes de gel obtenus pour le pâte P3-C1-d ainsi que la courbe d'interpolation.

Nous pouvons tout d'abord remarquer que toutes les courbes de gel suivent quasiment le même trajet. Cette tendance a été observée sur toutes les pâtes testée dans cette étude. Ce qui vient appuyer l'étude faite en partie II sur la répétabilité des mesures réalisées par le biais de l'essai capacitif. Dans la suite de cette analyse, nous ne considérerons donc que la courbe moyenne en gel.

	Coefficients fixés			Coefficients ajustés				Corrélation
	k	$\theta_1^* [^\circ\text{C}]$	$\theta_2^* [^\circ\text{C}]$	ϕ_1	n_1	ϕ_2	n_2	
P3-C1d	2	-4	-31	0,544	0,814	0,3	0,609	0,996
P4-C1-d	2	-3	-23	0,548	0,675	0,079	0,900	0,994
P5-C1d	1	-4	-20	0,693	0,850	0,192	0,600	0,998
P3-C2	2	-0,5	-32	0,079	0,431	0,203	0,875	0,992
P4-C2	2	-8,5	-31	0,063	0,749	0,480	0,827	0,999

Tableau 9.2: Résultat de l'interpolation des données expérimentales

Les résultats obtenus pour chaque interpolation réalisé sont reportés au tableau 9.2. Il apparaît alors clairement que, quelque soit la pâte de ciment testées, la fonction d'interpolation est proche des points expérimentaux (coefficients de corrélation R^2 de l'ordre de 0,99). La fonction (9.6) sera par conséquent retenue afin d'interpoler les résultats expérimentaux $S_l(\theta)$ en gel.

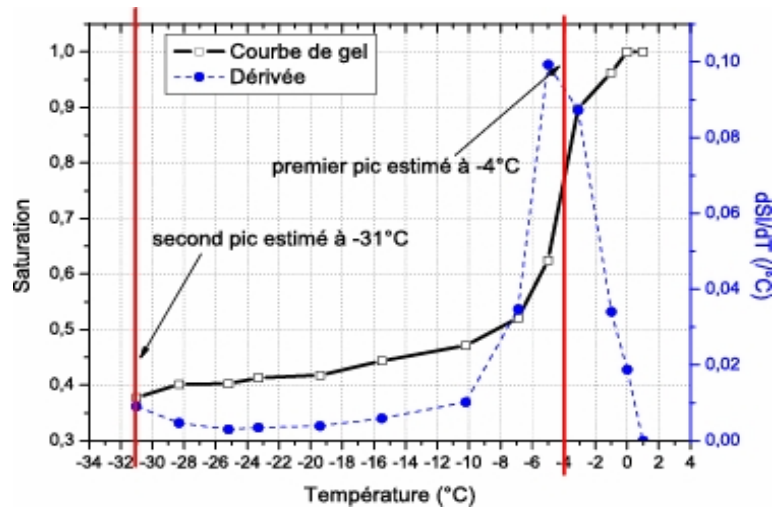


Figure 9.2: Détermination du nombre de pics de gel (k) et des températures caractéristiques (θ_i^*) à partir de la dérivée de la courbe $S_l(\theta)$ en gel pour la pâte de ciment P3-C1d.

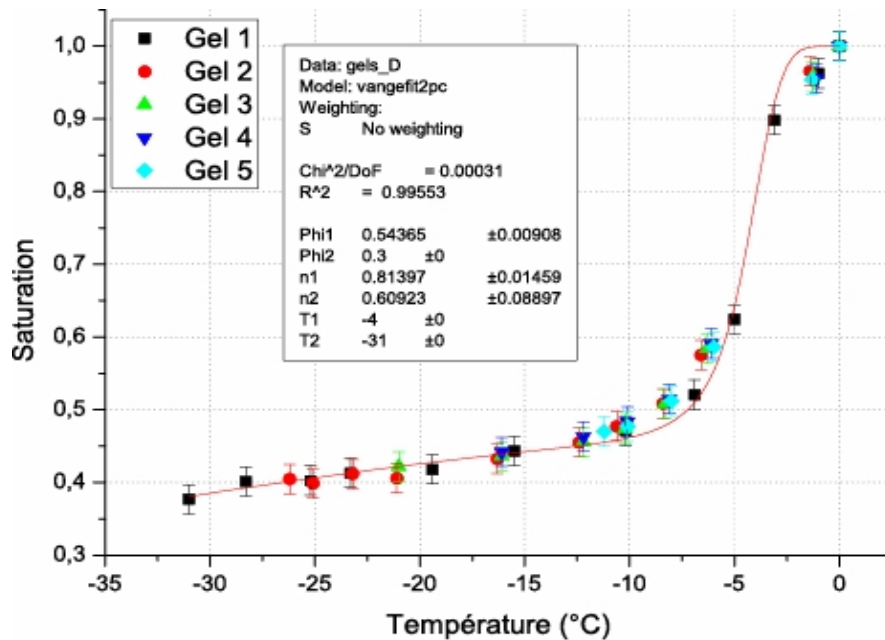


Figure 9.3: Valeurs expérimentales $S_l(\theta)$ et courbe de fit pour la pâte de ciment P3-C1d.

9.1.4.3 Interpolation des données expérimentales en dégel

Le faible nombre de points expérimentaux disponibles pour chacune des courbes ne nous permet pas d'estimer avec une grande précision les températures caractéristiques. Nous avons donc décidé de ne fixer que le paramètre ϕ_T (via (9.10)), pour l'interpolation des courbes de dégel.

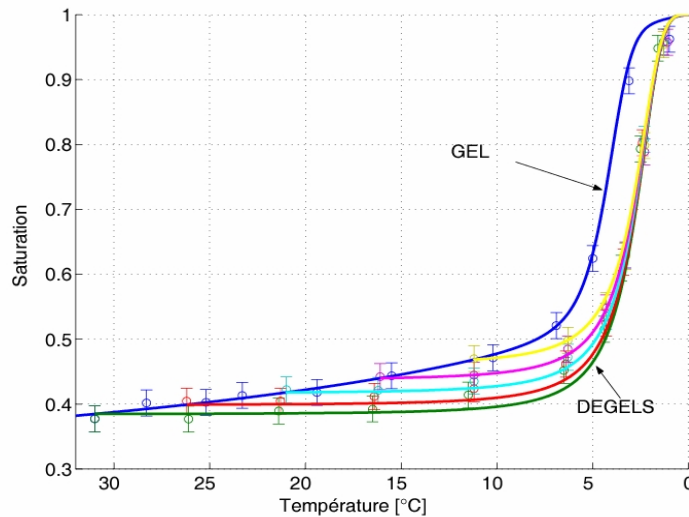


Figure 9.4: Fit des points expérimentaux par les fonctions mathématiques (9.6) en gel et (9.4) en dégel pour la pâte de ciment P3-C1d.

Nous avons comparé les courbes d'interpolations (via (9.4)) et les points expérimentaux obtenus pour les différents dégels pour chacune des pâte de ciment testées. Comme le montrent les résultats reportés au tableau 9.3, quelque soit la température à laquelle le dégel est amorcé, les coefficients n et θ^* restent quasiment identiques (écart relatif moyen entre les valeurs des coefficients et la moyenne inférieur à 10% dans chacun des cas) et le coefficient de corrélation reste proche de 0,99.

Ainsi, dans la gamme de température de cette étude (i.e. -30°C à 0°C), comme le montre la figure 9.4, à partir de la connaissance de la courbe de gel et des seuls coefficients⁵⁶ n et θ^* nous pouvons bâtir une série de fonctions traduisant assez fidèlement le comportement en gel-dégel d'une pâte de ciment, quelque soit la température à laquelle le dégel est amorcé.

⁵⁶ Etant donné la faible reproductibilité inhérente aux matériaux cimentaires, il est conseillé de se baser sur au moins trois courbes de dégel afin de déterminer les coefficients n et θ^* .

9.1.5 Conclusion

Nous avons déterminé des fonctions mathématiques permettant de représenter assez fidèlement la relation $S_l(\theta)$ lors d'un cycle de gel/dégel, quelque soit la température de dégel comprise entre -30°C et 0°C, à savoir :

$$S_{l,gel} = \phi_{T'} + \sum_{i=1}^k \phi_i \left(1 + n_i \left(\frac{\theta}{\theta_i^*} \right)^{\frac{1}{1-n_i}} \right)^{-n_i} \quad (9.11a)$$

$$S_{l,dégel} = \phi_T + (1 - \phi_T) \left(1 + n \left(\frac{\theta}{\theta^*} \right)^{\frac{1}{1-n}} \right)^{-n} \quad (9.11b)$$

avec $\phi_{T_{dg}} = \frac{S_{l,gel} - f_{n,\theta^*}(\theta_{dg})}{1 - f_{n,\theta^*}(\theta_{dg})}$ où θ_{dg} est la température de dégel (en °C) et $f_{n,\theta^*}(\theta) = \left(1 + n \left(\frac{\theta}{\theta^*} \right)^{\frac{1}{1-n}} \right)^{-n}$.

Des.	P3-C1d		P4-C1d		P5-C1d		P3-C2		P4-C2	
	n	$\theta^* [^{\circ}\text{C}]$	n	$\theta^* [^{\circ}\text{C}]$	n	$\theta^* [^{\circ}\text{C}]$	n	$\theta^* [^{\circ}\text{C}]$	n	$\theta^* [^{\circ}\text{C}]$
Dégel -30°C	0,736	-2,47	0,478	-0,796	0,457	-0,629	0,659	-1,84	0,352	-2,30
Dégel -25°C	0,726	-2,34	0,492	-0,823	0,444	-0,591	0,598	-0,699	0,299	-1,06
Dégel -20°C	0,725	-2,26	0,502	-0,869	0,380	-0,332	0,705	-0,598	0,86	-1,67
Dégel -15°C	0,705	-2,08	0,519	-0,816	0,459	-0,523	0,703	-0,598	*	*
Dégel -10°C	0,736	-2,16	0,600	-1,020	0,484	-0,588	0,703	-0,576	*	*
moyenne	0,723	-2,210	0,498	-0,826	0,461	-0,583	0,677	-0,618	0,326	-1,68
Δ (%)	1,2	4,1	2,6	2,6	2,5	5,1	5,9	6,6	8,1	36,9

Tableau 9.3: Tableau récapitulatif des caractéristiques des échantillons testés. n et θ^* sont les coefficients fittés et Δ est l'écart relatif moyen entre les coefficients ajustés et la valeur moyenne. Les valeurs extrêmes (reportées en gras dans le tableau) n'ont pas été prises en compte dans le calcul de la valeur moyenne et de l'écart relatif moyen.

9.2 Discrétisation du problème

9.2.1 Construction du maillage

Le passage du problème continu à sa version discrétisée est réalisée à partir d'une approximation d'Euler implicite des dérivées en temps et d'une discrétisation de type volumes finis pour les dérivées spatiales. Cette discrétisation correspond à l'intégration sur un volume de contrôle des termes en divergence et à l'approximation des dérivées normales.

La discrétisation spatiale de la structure unidimensionnelle par un nombre fini N de volumes de contrôle est schématisée en figure 9.5 où les majuscules sont utilisées pour l'indexage des volumes et nœuds (centre des volumes) et les minuscules pour celui des interfaces entre deux volumes consécutifs. Les centres des volumes de contrôle (ou nœuds) sont les points où sont

localisées les inconnues. A chaque extrémité se situe un demi volume de contrôle. Ainsi, les nœuds extrêmes se situent sur les surfaces extérieures, ce qui permet une mise en place plus aisée des conditions aux limites de première espèce.

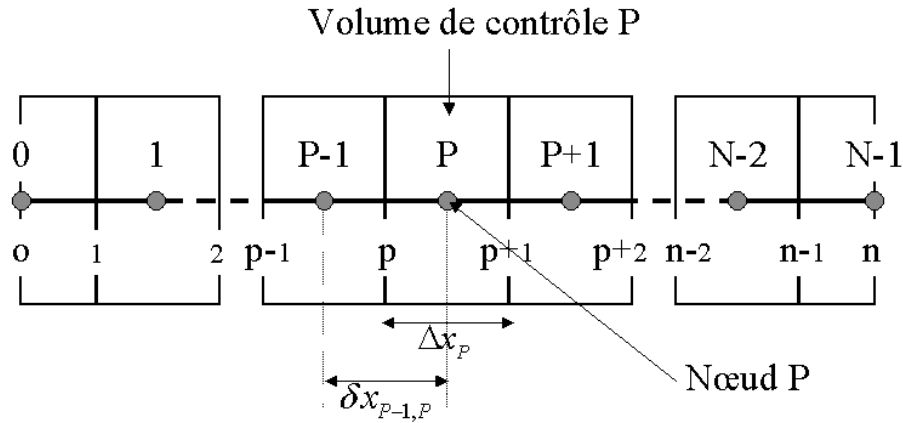


Figure 9.5: Maillage en volumes finis pour un problème unidimensionnel (schéma inspiré de [100])

Nous retiendrons pour cette étude un maillage avec un pas d'espace constant Δx entre les nœuds, si bien que tous les volumes de contrôle seront de même taille $v = S \Delta x$, en notant S la section transversale de la structure, et les demi-volumes de contrôles aux extrémités mesureront $v(0) = v(N - 1) = S \Delta x/2$.

Le maillage ainsi construit sera supposé admissible. Pour plus de précisions, se référer à [89].

La discrétisation en temps est notée avec un indice t et le pas de temps est noté Δt . Les inconnues ou variables X au temps t et localisées au point x_p , centre du volume de contrôle P sont notées $X^t(P)$ tandis que celles localisées à l'interface entre les volumes de contrôle $(P - 1)$ et P sont notées $X^t(p)$.

Enfin, la résolution numérique est réalisée via la méthode de Newton-Raphson.

Toutes les vérifications ayant trait à la convergence du schéma numérique ont été réalisées précédemment par Mainguy dans son mémoire de thèse [89] sur un problème de structure comparable.

9.2.2 Equations discrètes pour les volumes de contrôles P=1 à N-2

Afin de donner une expression discrète des flux, il est préférable de les exprimer aux interfaces. De cette manière, nous éviterons des éventuels problèmes d'inconsistances entre volumes voisins (flux qui rentre dans le volume P différent du flux qui sort du volume $(P - 1)$). Pour cela nous exprimerons $\int_{\Omega} \text{div}(\underline{\omega}) \, d\Omega$ sous la forme :

$$\int_{\Omega} \text{div}(\underline{\omega}^{t+\Delta t}(P)) \, d\Omega = S \left(\omega^{t+\Delta t}(p+1) + \omega^{t+\Delta t}(p) \right) \quad (9.12)$$

où $\omega(p) = \underline{\omega}(p) \cdot \underline{n}(p)$, $\underline{n}(p)$ étant la normale sortante au volume de contrôle P en p . Dans le cas considéré, le flux massique d'eau s'exprime comme $\omega = -\rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta} \frac{\partial p_l}{\partial x}$. Les termes en facteur des dérivées spatiales (i.e. κ et η_l) sont approchés à l'interface entre deux éléments voisins par une expression centrée conduisant à un schéma numérique conservatif. De plus, une approximation semi implicite des flux est utilisée afin d'obtenir une meilleure stabilité, soit :

$$\omega^{t+\Delta t}(p) = \rho_l^0 \frac{\kappa^t(p)}{\eta^t(p)} \frac{p_l^{t+\Delta t}(P) - p_l^{t+\Delta t}(P-1)}{\Delta x_p} \quad (9.13)$$

avec :

$$\kappa^t(p) = \frac{2 \kappa^t(P-1) \kappa^t(P)}{\kappa^t(P-1) + \kappa^t(P)} \quad (9.14a)$$

$$\text{et } \eta^t(p) = \frac{2 \eta^t(P-1) \eta^t(P)}{\eta^t(P-1) + \eta^t(P)} \quad (9.14b)$$

Nous procédons strictement de la même manière pour la discrétisation du flux de chaleur.

Enfin, afin d'améliorer la stabilité lors des variations brusques de saturation, nous avons linéarisé S_c entre t et $t + \Delta t$ (discrétisation en temps de S_c), si bien que :

$$\frac{\partial S_c^{t+\Delta t}}{\partial t} = \frac{S_c^{t+\Delta t} - S_c^t}{\Delta t} \quad (9.15)$$

9.2.3 Ecriture des conditions limites (P=0 ou N-1)

Condition limite de première espèce : Prenons le cas où l'inconnue principale du problème est la pression de liquide (p_l). Dans ce cas, une condition limite de première espèce en $x = 0$ revient à imposer la valeur p_{l_b} à la pression de liquide au nœud 0. Soit:

$$p_l^{t+\Delta t}(0) = p_{l_b} \quad (9.16)$$

Condition limite de deuxième et troisième espèces : Dans le cas où la valeur de la pression de

liquide aux nœuds 0 ou N-1 n'est pas directement donnée, il nous faut une relation supplémentaire. Cette dernière s'obtient en faisant l'équilibre du demi-volume de contrôle au voisinage de la limite considérée, soit dans le cas décrit par la figure 9.6:

$$\omega^{t+\Delta t}(0) - \omega^{t+\Delta t}(1) = \frac{\Delta x}{2} \frac{m^{t+\Delta t}(0) - m^t(0)}{\Delta t} \quad (9.17)$$

Dans ce cas, la condition limite s'exprimera soit en donnant directement une valeur à $\omega(0)$ (CL de deuxième espèce), soit en donnant une relation reliant la pression au nœud 0, la pression extérieure et le flux (CL de troisième espèce).

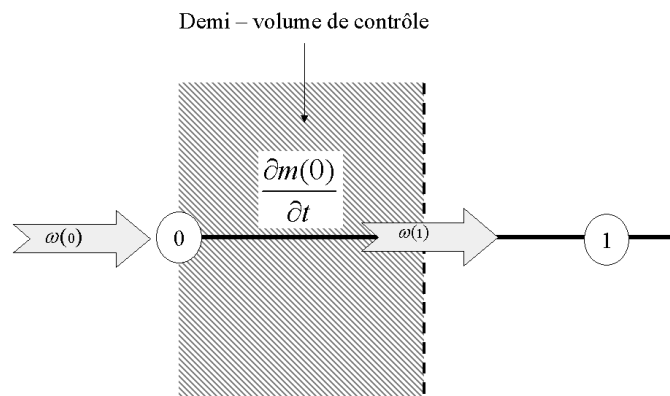


Figure 9.6: Schématisation de l'équilibre du demi volume de contrôle 0 (Inspiré de [100]).

Nous avons procédé de la même manière pour fixer les conditions limites en N-1.

9.3 Test de l'algorithme de résolution

Comme le montre l'étude poromécanique du chapitre 8, le comportement d'une structure poreuse soumise à des cycles de gel-dégel de surface est un problème complexe interdisant toute résolution analytique. Ainsi, afin de tester l'algorithme de résolution numérique, l'élaboration d'un modèle simplifié autorisant la construction d'une solution analytique s'avère indispensable. Un tel modèle nous permettra également d'évaluer aisément l'importance relative des différentes sources de pression définies en (8.77).

9.3.1 Un modèle simplifié de comportement d'une structure poreuse 1D semi-infinie sujette à l'action du froid en surface

On considère une structure unidimensionnelle assimilée à un demi-espace $x \geq 0$ et constituée d'un matériau cimentaire. Cette structure est initialement à la température uniforme de

référence T_0 qui est la plus basse température pour laquelle aucune solidification de l'eau des pores à lieu. On se place dans l'hypothèse des petites perturbations (HPP) qui suppose notamment de faibles variations de température. Ainsi, en tout point x et à chaque instant t , le champ de température $T(x, t)$ vérifie la relation:

$$1 - \frac{T(x, t)}{T_0} \ll 1 \quad (9.18a)$$

Sous cette condition, et pour les matériaux avec une répartition poreuse étalée (tels les matériaux cimentaires [19]), le volume de glace formé reste négligeable devant celui de l'eau restée liquide, soit:

$$S_c(x, t) = 1 - S_l(x, t) \ll 1 \quad (9.18b)$$

En $x = 0$, la température T_s est telle que $T_s(t = 0) = T_0$; $T_s(t > 0) < T_0$ sous l'hypothèse (9.18a) tandis que $T(x \rightarrow +\infty, t) = T_0$.

9.3.1.1 Loi de comportement poroélastique linéarisées

Dans le cas linéaire isotrope et pour de faibles variations de température, et sachant que $\varphi_l + \varphi_c = \phi - \phi_0$, la linéarisation de (8.59) donne :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \left(K - \frac{2}{3} G \right) \epsilon \underline{\underline{1}} + 2G \underline{\underline{\varepsilon}} - \left(\sum_{i=l,c} b_i p_i + \alpha K (T - T_0) \right) \underline{\underline{1}} \quad (9.19a)$$

$$\phi - \phi_0 = b \epsilon + \frac{1}{N} \sum_{i=l,c} S_i p_i - \alpha_\phi (T - T_0) \quad (9.19b)$$

$$\Sigma_m = \alpha K \epsilon - \alpha_\phi \sum_{i=l,c} S_i p_i + \frac{C_{mv}}{T_0} (T - T_0) \quad (9.19c)$$

où nous rappelons que $1/N = \sum_{i,j=l,c} 1/N_{ij}$ et $\alpha_\phi = \alpha_{\phi l} + \alpha_{\phi c}$.

Nous prendrons, pour cette étude, les conditions limites en déplacement de l'essai œudométrique (seul les déplacement dans l'axe de symétrie (x) de la structure sont autorisé). Ainsi, pour aucune contrainte appliquée à la surface soumise au gel, l'équation de conservation de la quantité de mouvement ($div(\sigma_{ij}) = 0$) impose à σ_{xx} d'être nulle en tout point tandis que le déplacement est non nul seulement dans la direction x :

$$\sigma_{xx} = 0; \quad \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \varepsilon_{ij} = 0 \text{ pour } ij \neq xx \quad (9.20)$$

Ce permet de réécrire (8.64) sous la forme :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon = \frac{\sum_{i=l,c} b_i p_i + \alpha K (T - T_0)}{K + \frac{4}{3}G} \quad (9.21)$$

Sous l'hypothèse de petites variations de température, la condition d'équilibre chimique entre le liquide et la glace (8.6) se résume linéarise en :

$$p_{cap} = \Sigma_f (T_0 - T) + \mathcal{C}_f \frac{(T - T_0)^2}{T_0} \quad (9.22)$$

où, Σ_f et \mathcal{C}_f étant du même ordre de grandeur, le terme $\mathcal{C}_f \frac{(T - T_0)^2}{T_0}$ apparaît négligeable. Nous poserons ainsi :

$$p_{cap} = p_c - p_l = \Sigma_f (T_0 - T) \quad (9.23)$$

Ainsi, en combinant (9.23) et (9.21), ε peut s'exprimer en fonction des deux variables p_c et T :

$$\varepsilon = \frac{b p_c + \alpha K (T - T_0) + b_l \Sigma_f (T - T_0)}{K + \frac{4}{3}G} \quad (9.24)$$

9.3.1.2 Problème linéarisé du gel d'une structure poreuse

Sous les hypothèses (9.18a) et (9.18b), la conductivité thermique du milieu poreux λ peut être prise constante et égale à $\lambda(S_c = 0, T = T_0)$ tandis que le terme $S_c \mathcal{C}_f$ devient négligeable devant $\mathcal{C}_{mv} + \phi_0 \mathcal{C}_{pl}$ dans (8.84). Ainsi, (8.84) se résume à :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (9.25)$$

avec D_T le coefficient de diffusion thermique macroscopique égal à:

$$D_T = \frac{\lambda}{C - T_0 \Sigma_f \phi_0 \frac{dS_c}{dT}} \quad (9.26)$$

avec $-T_0 \Sigma_f \phi_0 \frac{dS_c}{dT}$ le terme source de chaleur dû a changement de phase et $C = \mathcal{C}_{mv} + \phi_0 \mathcal{C}_{pl}$ la capacité calorifique équivalente du milieu poreux saturé en liquide.

De même, sous les hypothèse (9.18a) et (9.18b), κ , η_l et α sont pris constants, $S_l p_l + S_c p_c$ peut être assimilée à p_l et $S_c(T - T_0)$ est estimé par la relation linéaire :

$$S_c = \beta (T_0 - T) \quad (9.27)$$

Sous ces conditions t en prenant $f(t) = 0$ (conséquence de la condition limite (9.20)), (8.77) se

simplifie en :

$$\frac{\kappa}{\eta_l} \frac{\partial^2 p_l}{\partial x^2} = \frac{1}{M} \frac{K_u + 4G/3}{K + 4G/3} \frac{\partial p_l}{\partial t} + \left(\frac{\alpha b K}{K + 4G/3} - (\alpha_\phi + \phi_0 \alpha_l) + \left(1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \right) \beta \phi_0 \right) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (9.28)$$

où $K_u = K + b^2 M$ est le coefficient de compression non drainé et $M = 1/N + \phi_0/K_l^0$.

La relation (9.28) peut être exprimée en terme de pression de glace, grâce à (9.23) et (9.25), sous la forme:

$$\boxed{\frac{\partial p_c}{\partial t} = D_w \frac{\partial^2 p_c}{\partial x^2} - A \frac{\partial T}{\partial t}} \quad (9.29)$$

avec D_w le coefficient de diffusion hydraulique macroscopique égal à:

$$D_w = \frac{\kappa}{\eta_l} M \frac{K + 4G/3}{K_u + 4G/3} \quad (9.30)$$

et A le terme source pouvant être séparé en trois parties:

$$A = A_d + A_\rho + A_{th} \quad (9.31)$$

où $A_d = \Sigma_f \left(1 - \frac{D_w}{D_T} \right)$, est associé aux transports causés par l'équilibre chimique liquide-glace, $A_\rho = \frac{\eta_l}{\kappa} D_w \left(1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \right) \phi_0 \beta$, à l'augmentation volumique lors de la solidification et $A_{th} = \frac{\eta_l}{\kappa} D_w \left(\phi_0 (\alpha - \alpha_l) - \alpha b \frac{4G/3}{K+4G/3} \right)$ aux dilatations et contractions thermiques.

9.3.2 Comparaison des solutions numérique et analytique

9.3.2.1 Solution analytique

L'intégration de (9.25) donne finalement l'expression du champ de température:

$$T(x, t) = T_0 + (T_s - T_0) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_T t}} \right) \right) \quad (9.32)$$

où $D_T = cte$ en vertu de (9.27) où $\operatorname{erf}(x) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x e^{-\star^2} d\star$ est la fonction erreur.

En $x = 0$, l'équilibre entre la glace formée sur la surface et l'environnement extérieur impose une pression de glace égale à la pression atmosphérique (posée égale à 0):

$$p_c(x = 0, t) = 0 \quad (9.33)$$

La substitution de (9.32) dans (9.29) avec la condition limite (9.33) permet d'obtenir finalement l'expression de la pression de glace :

$$p_c = A (T_0 - T_s) \left(1 - \frac{D_w}{D_T} \right)^{-1} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_w t}} \right) - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_T t}} \right) \quad (9.34)$$

Cette expression met ainsi en relation de proportionnalité entre la pression de glace et le terme source de pression A . Nous pouvons ainsi, en connaissant les valeurs A_d , A_ρ et A_{th} voir directement l'influence de chaque sources de pressions sur la pression de glace. L'application numérique est réalisée en prenant les valeurs suivantes pour les coefficients thermophysiques:

Coefficient	Valeur	Référence
Σ_f	1, 2 MPa.K ⁻¹	[20]
K	14, 1 GPa	[132]
G	8, 7 GPa	
K_s	31, 8 GPa	
λ	2, 2 W/(mK)	
C	2, 5 MPa.K ⁻¹	
κ	$4, 65 \times 10^{-20} \text{ m}^2$	[144]
η_l	1,79 mPa.s	
α	$30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
α_l	68, 7 K ⁻¹	[82]
K_l	1, 79 GPa	

Prenons $T_0 = 273 \text{ K}$, $T_s = 270 \text{ K}$, $\beta = 0, 01 \text{ K}^{-1}$ (ce qui correspond à une formation de glace de 1% lorsque $T = T_s$) et $\phi_0 = 0, 3$. Suivant (9.30), (9.26) et (9.31) nous obtenons:

$D_w [\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$	$D_T [\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$	$A_d [\text{MPa.K}^{-1}]$	$A_\rho [\text{MPa.K}^{-1}]$	$A_{th} [\text{MPa.K}^{-1}]$	$A [\text{MPa.K}^{-1}]$
$1, 16 \times 10^{-7}$	$6, 3 \times 10^{-7}$	0,98	1,07	0,29	2,34

Ces valeurs montrent que chaque terme source est du même ordre de grandeur. Ce résultat met bien en évidence que l'endommagement par le gel-dégel à l'échelle du VER est la conséquence de l'action combinée des pressions hydrauliques, des transports engendrées par l'équilibre chimique eau-glace (ou pressions osmotiques) et des dilatations thermiques différentielles entre les différentes phases. Ainsi, négliger l'un d'entre eux engendrerait une erreur significative sur la prédiction du comportement au gel-dégel d'un matériau poreux.

9.3.2.2 Discrétisation

Il est impossible de résoudre numériquement un problème semi-infini. Nous considérons par conséquent une structure d'un mètre de long. Les conditions limites sur la surface ($x = 0$) seront identiques à celles imposées lors de l'étude analytique (i.e. $p_c(0, t) = 0$ et $T(0, t) = T_s$). Afin de coller le plus possible avec l'analyse analytique, nous imposerons à la pression et à la température de rester égales à leurs valeurs initiales au cœur de la structure ($x = 1 \text{ m}$), (i.e. $p_c(1 \text{ m}, t) = 0$ et $T(1 \text{ m}, t) = T_0$).

La discrétisation en espace et en temps donne, pour les volumes de contrôles 1 à N-2:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta x}{\Delta t} (p_c^{t+\Delta t}(P) - p_c^t(P) + A (T^{t+\Delta t}(P) - T^t(P+1))) \\ - \frac{D_w}{\Delta x} [p_c^{t+\Delta t}(P+1) - 2 p_c^{t+\Delta t}(P) + p_c^{t+\Delta t}(P-1)] = 0 \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} (T^{t+\Delta t}(P) - T^t(P)) - D_T [T^{t+\Delta t}(P+1) - 2 T^{t+\Delta t}(P) + T^{t+\Delta t}(P-1)] = 0 \quad (9.35)$$

La condition limite en $x = 0$ impose la discrétisation suivante pour le volume de contrôle 0:

$$p_c^{t+\Delta t}(0) = 0 \quad (9.36a)$$

$$T^{t+\Delta t}(0) = T_s \quad (9.36b)$$

La condition limite en $x = 1$ m impose la discrétisation suivante pour le volume de contrôle N-1:

$$p_c^{t+\Delta t}(N-1) = 0 \quad (9.37a)$$

$$T^{t+\Delta t}(N-1) = T_0 \quad (9.37b)$$

9.3.2.3 Comparaison numérique-analytique

Les courbes $p_c(x)$ et $T(x)$ pour différents temps (t variant de 1 heure à 5 jours) obtenues via les équations (9.32 et 9.34) ont été comparées à celles obtenues par le schéma de résolution numérique. Comme le montre la figure 9.7 les résultats obtenus par les deux méthodes sont quasiment identiques. Cependant, la solution analytique étant obtenue pour une structure semi-infinie et la solution numérique traitant une structure d'un mètre de long, des différences sont observables en $x = 1$ m entre les deux méthodes de résolution.

9.4 Comparaison entre la solution numérique et l'expérience

L'évolution de la température au sein de l'échantillon prédite par le modèle a été comparée à celle mesurée par le biais de thermocouples sur un échantillon de 4,5 cm d'épaisseur et de 3 cm de diamètre (cf. figure 9.8). Un thermocouple de type T a été inséré dans l'échantillon tous les 1,1 cm. Le contact entre le thermocouple et l'échantillon est réalisé par le biais d'une pâte thermique.

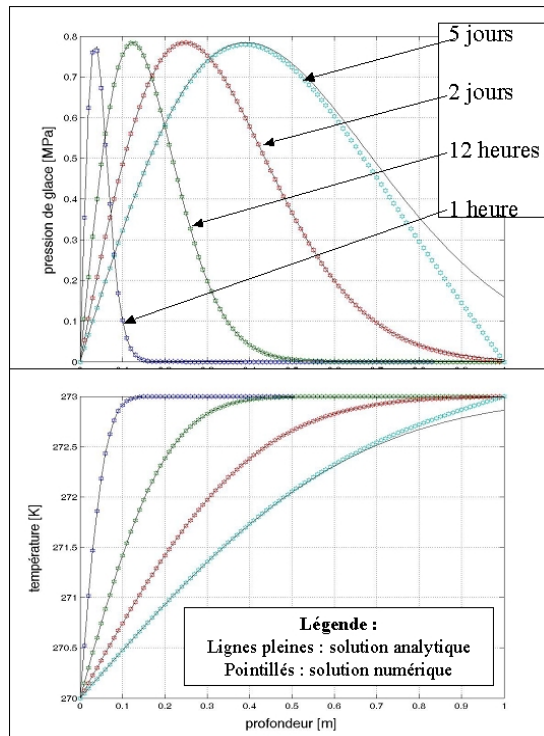


Figure 9.7: Comparaison entre les solutions analytiques (traits continus) et numériques (pointillés) pour les profils de champs de pression de glace et de température.

L'échantillon est soumis à un cycle de gel-dégel compris entre 0°C et -15°C en surface supérieure et est maintenu à 0°C en face inférieure. Deux cinétiques de gel-dégel ont été choisies. Une première de 14 heures avec des cinétiques de descente et remontée en température de $2,5^{\circ}\text{C/h}$ et un palier de 2 heures à -15°C . Et une seconde de 5 heures avec des cinétiques de descente et remontée en température de $7,5^{\circ}\text{C/h}$ et un palier de 1 heures à -15°C .

Les résultats obtenus, reportés en figure 9.9, montre une bonne corrélation entre la prédiction numérique et les mesures de température pour les deux cinétiques de gel-dégel choisies.

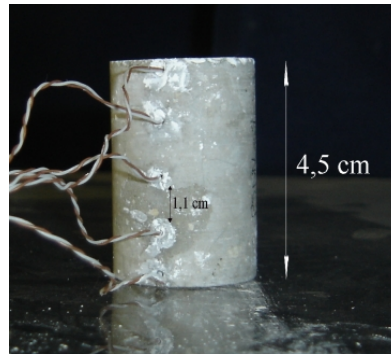


Figure 9.8: Photographie de l'échantillon utilisé pour obtenir les profils de températures

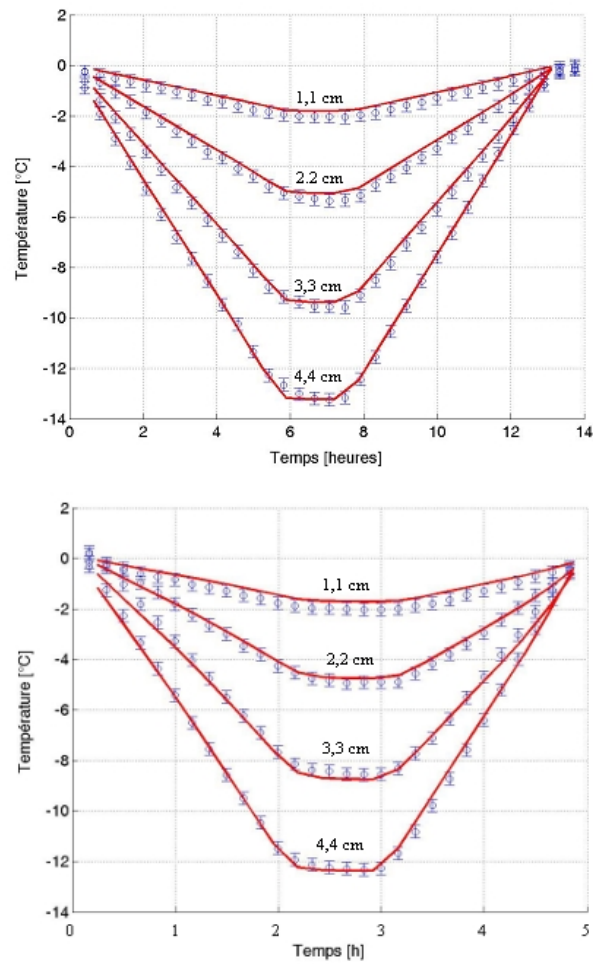


Figure 9.9: Comparaison entre les profils de température obtenus expérimentalement (points) et prédits par le modèle numérique (traits).

Résumé de la quatrième partie

Afin d'expliquer l'endommagement par le froid des matériaux cimentaires, nous proposons un scénario de comportement basé sur le couplage entre l'augmentation volumique de 9% accompagnant la transformation de l'eau en glace, les transferts d'eau non gelée au sein du réseau poreux et le comportement thermomécanique de chaque constituant. L'étude menée dans cette partie se limite au problème linéarisé d'une structure unidimensionnelle soumise à l'action du froid en surface. De plus, l'hypothèse des petits déplacements et des petites déformations a été adoptée, ce qui borne strictement cette étude à l'apparition de la première fissure.

Pour la modélisation, nous avons considéré un élément de matériau cimentaire de volume infinitésimal initial $d\Omega = Sdx$ (l'axe x faisant référence à la profondeur) extrait d'une structure de longueur L et de surface S . La structure est supposée parfaitement isolée thermiquement et hydriquement sur ses parois latérales si bien que chaque tranche de section S et d'épaisseur dx est homogène en température. Enfin, nous supposons qu'à l'échelle du volume élémentaire représentatif $d\Omega$, l'équilibre thermodynamique est vérifié à chaque instant (postulat de l'état local). Finalement, le problème traité peut se résumer au système d'équation suivant :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \left(\frac{\kappa(S_c)}{\eta(T, p_l)} \underline{\operatorname{grad}}(p_l) \right) &= \frac{\partial}{\partial t} \left(A + B p_l + C (T_0 - T) + D p_{cap}(T) + \frac{b f(t)}{K + 4/3G} \right) \\ \operatorname{div}(\lambda(S_c, T) \underline{\operatorname{grad}}(T)) &= \frac{\partial T}{\partial t} \left[T \phi_0 \left[\left(\Sigma_f + C_f \ln \frac{T}{T_0} \right) \frac{\partial S_c}{\partial T} \right] - (C_m + \phi_0 C_{pl} - S_c C_f) \right] \end{aligned}$$

où A, B, C et D sont des grandeurs dépendant de la quantité de glace formée dans $d\Omega$.

L'équation en pression de liquide permet d'identifier les différentes sources de surpression, de magnitude comparable, lors d'une sollicitation par le froid. A savoir, les pressions hydrauliques dues à la différence de densité entre l'eau et la glace (A), les dilatations et contractions thermiques différentielles ($C (T_0 - T)$) et les transports, supposés instantanés à l'échelle d'un VER, causés par la condition d'équilibre chimique liquide-glace ($D p_{cap}(T)$).

L'équation en température s'identifie à l'équation classique de la chaleur avec prise en compte de la chaleur latente de changement de phase (terme $T \phi_0 \left[\left(\Sigma_f + C_f \ln \frac{T}{T_0} \right) \frac{\partial S_c}{\partial T} \right]$) et des vari-

ations de conductivité thermique $\lambda(S_c, T)$ et de capacité calorifique $(C_m + \phi_0 C_{pl} - S_c C_f)$ du milieu poreux en cours de cycle.

L'implémentation et la résolution numérique de ce système d'équation constitue le second travail de cette partie. Ainsi, après avoir défini les fonctions continues donnant, par interpolation des données expérimentales, l'état de saturation en glace en fonction de sa température en gel et en dégel, le schéma de résolution par la méthode des volumes fini est succinctement présenté.

Enfin, nous avons procédé au test de l'algorithme de résolution en le confrontant à la solution analytique d'un problème simplifié et à des mesures de profil de température sur échantillons en ciment.

Cinquième partie

Poromécanique appliquée à la compréhension du gel en milieu poreux

Chapitre 10

Comportement au gel-dégel sous gradient thermique

Dans ce chapitre nous nous intéressons au comportement avant rupture d'une structure unidimensionnelle de ciment soumise à des cycles de gel-dégel en surface (cf. figure 10.1A). Ce type de problème a déjà été l'objet de nombreuses études en mécanique des sols [99]. Dans ce cas, l'équilibre thermodynamique entre le liquide et la glace met en dépression le liquide au voisinage de la surface soumise au gel, tandis que le liquide non gelé au cœur du matériau reste en surpression. Il en résulte un gradient de pression induisant une accumulation d'eau en surface, d'où rupture du sol et création de lentilles de glace. Ce mécanisme, connu sous le nom de cryosuccion, est schématisé en figure 10.1B. Il nous intéresse d'autant plus qu'il décrit un endommagement de surface en l'absence de sels de déverglaçage. Notons que sa transposition vers les matériaux consolidés comme les bétons est loin d'être évidente tant leurs caractéristiques sont différentes de celles des sols (cohésion de la matrice, perméabilité, confinement). Il met néanmoins l'accent le rôle important que peuvent jouer les transports d'eau à l'échelle de la structure sur la tenue au gel-dégel de structures poreuses. Dans cette optique, l'étude de l'influence de la perméabilité sur cette dégradation permettrait d'approfondir nos connaissances sur les phénomènes physiques responsables de l'écaillage, notamment en quantifiant l'importance des transports d'eau à l'échelle de la structure.

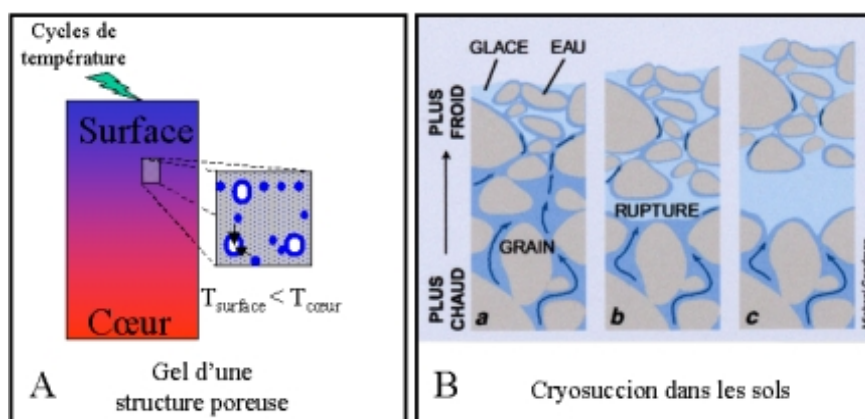


Figure 10.1: Parallélisme entre le gel-dégel d'une structure poreuse et la cryosuccion dans les sols

Nous allons, dans un premier temps, explorer expérimentalement le comportement de pâtes de ciment de perméabilités différentes soumises à un gel de surface. Une manière simple de

changer de manière significative la perméabilité d'un matériau cimentaire est le séchage. En effet, une étude menée par [68] montre la diminution de 2 ordres de grandeur entre la perméabilité d'un béton jamais séché et celle d'un béton séché dans une étude à 105°C.

Par la suite, le modèle poromécanique développé en partie IV sera appliqué au cas présent afin d'élaborer un scénario probable menant à l'endommagement de surface d'une structure cimentaire et de quantifier le rôle des paramètres matériaux tels que la perméabilité ou la courbe $S_c(T)$ sur le comportement au gel-dégel.

10.1 Etude expérimentale

10.1.1 Nomenclature et propriété des matériaux testés

Pour cette étude, nous avons utilisé des pâtes de ciment de rapport E/C=0,4 gâchées conformément au protocole défini en annexe C.2 dans des moules cubiques de 150 mm d'arrête. Un jour après gâchage, les échantillons sont démoulés et stockés dans une ambiance saturée en eau ($hr > 90\%$) pendant 6 mois. Ils sont ensuite carottés et sciés sous forme de pastille d'environ 20 mm d'épaisseur et 30 mm de diamètre puis plongés dans une solution saturée en chaux jusqu'au test. Certains échantillons, indexés d , sont séchés dans une étuve pendant 2 semaines⁵⁷ à 55°C puis resaturés sous vide (3 kPa) avant d'être testés.

désignation	l_c [nm]	ϕ_0 [m^3/m^3]	ϕ_{MIE} [m^3/m^3]	$\kappa_0 \times 10^{21}$ [m^2]
P4-E-1 & 2	18	0.28	0.17	4.3
P4-E-3d & 4d	50	0.29	0.19	41.0

Tableau 10.1: Caractéristiques des pâtes de ciment durcies

Pour chaque type d'échantillon (i.e. vierge ou séché puis resaturé), la perméabilité intrinsèque est estimée par la méthode décrite en annexe D.6 et la courbe $S_l(\theta) = 1 - S_c(\theta)$ est mesurée via l'essai capacitif décrit en partie III. Les caractéristiques des échantillons sont reportées au tableau 10.1, où l_c est la longueur caractéristique déterminée par porosimétrie au mercure, ϕ_0 est la porosité à l'eau, ϕ_{MIE} est la porosité au mercure et κ_0 est la perméabilité intrinsèque obtenue par la formule de Katz-Thomson. Les relation $S_l(\theta)$ sont reportées en figure 10.2. En vue de l'implémentation numérique du problème elles sont interpolées suivant la méthode décrite au §9.1. Les coefficients d'interpolation obtenus sont répertoriés au tableau 10.2.

⁵⁷ Remarquons que la température de séchage choisie dans cette étude est inférieure à celle de 105°C choisie par [68], ceci afin de limiter la chute des constantes poroélastiques due à l'endommagement induit par le séchage.

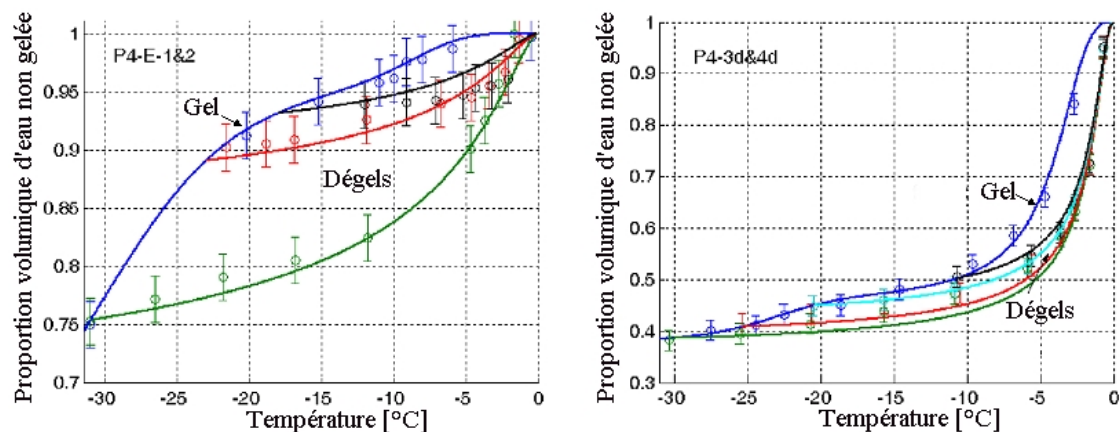
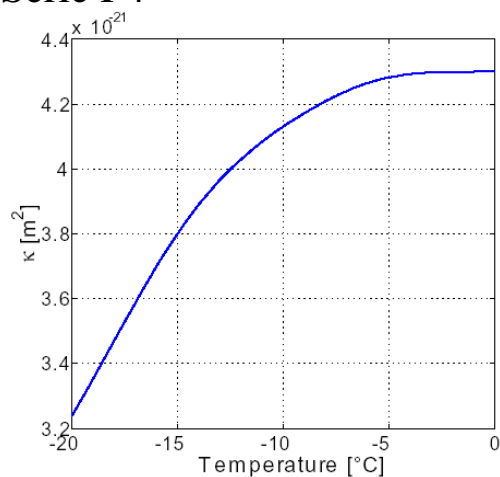


Figure 10.2: Evolution de la proportion volumique d'eau non gelée en fonction de la température pour les deux types de pâte de ciment testées.

Série P4



Série P4d

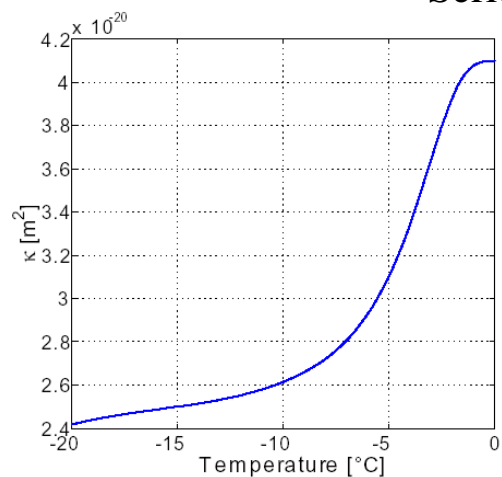


Figure 10.3: Evolution de la perméabilité relative estimée par le schéma différentiel auto-cohérent pour les pâtes de ciment de type P4 et P4d.

10.1.2 Dispositif expérimental

Afin de tester le comportement des échantillons au gel-dégel sous gradient thermique, nous avons réutilisé l'essai capacitif décrit en partie III, mais en reliant chacun des piston à un cryostat différent. L'échantillon est inséré entre les deux pistons dont les températures sont contrôlées via des sondes PT100. La surface en contact avec le piston du bas est maintenue à 10°C tandis que celle en contact avec le piston du haut est soumise à 56 cycles de gel-dégel de 0.1°C à -20°C. Une photographie du dispositif expérimental est reportée en figure 10.4 et la cinétique du cycle est schématisée en figure 10.5. Les montées et descente en température sont de 10°C/h. La température est maintenue 1 heure à -20°C en fin de gel et 2 heures à 0.1°C en fin de dégel.

	coefficients fixés				coefficients fittés				
Echantillon	k	$\theta_1^* [^{\circ}\text{C}]$	$\theta_2^* [^{\circ}\text{C}]$	$\theta^* [^{\circ}\text{C}]$	ϕ_1	n_1	ϕ_2	n_2	n
P4-E-1 and 2	2	-10	-31	-0.8	0.234	0.413	0.299	0.818	0.468
P4-E-3d and 4d	2	-3	-23	-1.7	0.548	0.675	0.079	0.9	0.326

Tableau 10.2: Estimation des données expérimentales pour les courbes $S_c(\theta)$.

L'isolation thermique des faces latérales de l'échantillon est réalisée par le biais d'un anneau de polystyrène expansé. De plus, afin d'éviter toute désaturation de l'échantillon lors de l'essai, nous l'avons enrobé dans une feuille de Parafilm étanche.

Tous les 14 cycles, l'échantillon est pesé afin de vérifier qu'aucun apport d'eau ou évaporation ne s'est produit durant le test. La récolte des écailles est réalisée, dans un second temps, de manière similaire à la méthode prescrite dans la norme NF-XP P-18-420. A savoir, récolte des écailles par application d'un jet d'eau distillé sur la surface soumise au gel par le biais d'une pissette puis séchage de la récolte (à 55°C dans notre étude) jusqu'à masse constante (de 3 jours à 1 semaine suivant la masse d'écailles récoltées) avant pesage définitif.

10.1.3 Résultats

Le tableau 10.3 donne l'évolution de la masse d'écaille sèche par unité de surface endommagée. Nous pouvons ainsi voir que les échantillons P4-E-3d&4d se s'écailent pas mais sont totalement ruinés par gel interne dès les premiers cycles de gel-dégel. Leur aspect après rupture est montré en figure 10.6. A l'opposé, un écaillage relativement important est observé sur les échantillons P4-E-1&2 (cf. figure 10.7).

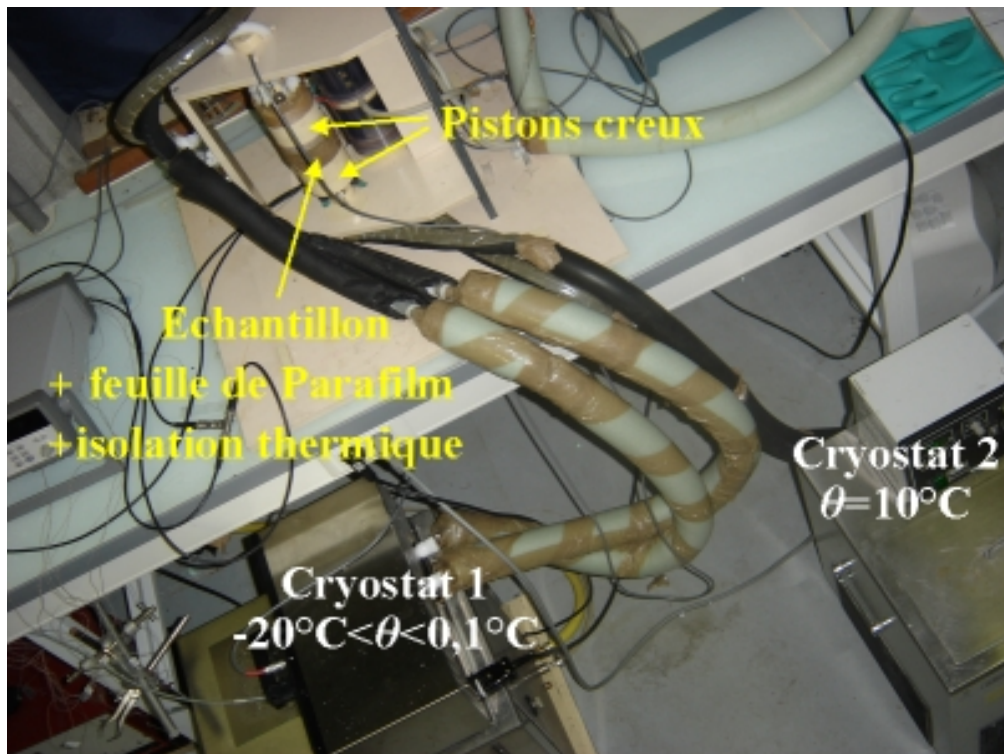


Figure 10.4: Photographie du banc d'essai d'écaillage sous gradient thermique

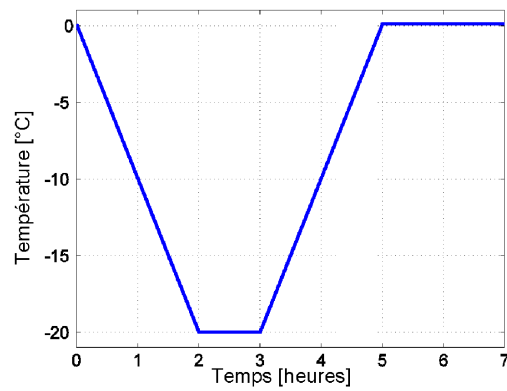


Figure 10.5: Cinétique du cycle de gel-dégel

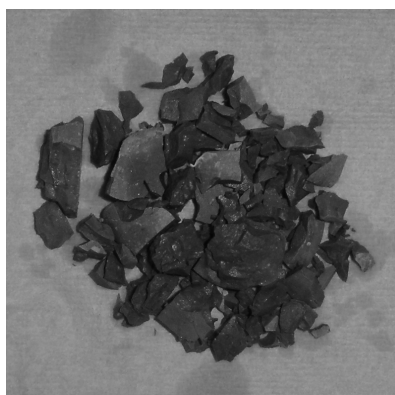


Figure 10.6: Photographie de l'échantillon P4-E-3d après 14 cycles de gel-dégel.

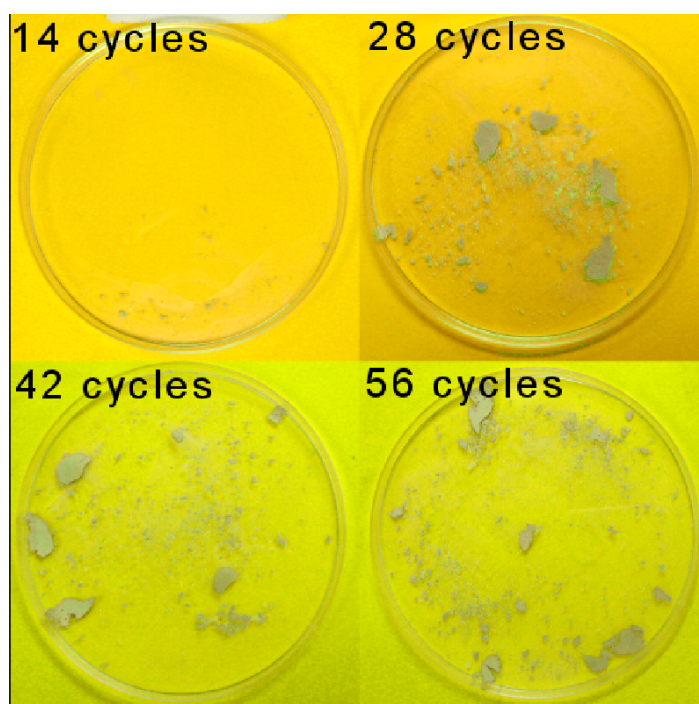


Figure 10.7: Photographies des masses d'écailles récoltées pour l'échantillon P4-E-1.

Masse d'écaille [g/m ²]	P4-E-1	P4-E-2	P4-E-3d	P4-E-4d
14 cycles	4	27	Détruit	Détruit
28 cycles	117	145	*	*
42 cycles	152	154	*	*
56 cycles	168	182	*	*

Tableau 10.3: Résultats du test d'écailage sous gradient thermique

La première conclusion que nous pouvons formuler au regard des résultats expérimentaux est que l'écailage en l'absence de sels de déverglaçage est possible mais pas systématique. Notons également que dans les deux cas de figure (vierge ou séché puis resaturé) la sollicitation est la même. La seule différence repose sur les caractéristiques des matériaux testés, notamment la perméabilité intrinsèque et la quantité de glace formée. Cependant, contrairement au mécanisme de cryosuccion dans les sols, c'est la structure la moins perméable qui a tendance à s'endommager uniquement en surface. Il semblerait donc que l'origine de cette dégradation relève plus d'une incapacité du matériau à relaxer les surpressions en surface plutôt qu'une succion de l'eau en partie "chaude" de la structure vers le front de gel.

Afin de pouvoir mener plus loin l'interprétation de ces résultats, il est indispensable d'avoir recours à la modélisation, notamment pour quantifier les rôles respectifs de la perméabilité et de la quantité de glace formée. Ainsi nous pourrions vérifier que leur contraste pour les deux types d'échantillon testés (série P4-E ou P4-E-d) est suffisante afin de prédire la différence de comportement au gel-dégel.

10.2 Prédictions du modèle

10.2.1 Choix du scénario de comportement

Le scénario de comportement est schématisé en figure 10.8. Conformément à la description du chapitre 8, l'échantillon est supposé axisymétrique et composé d'un matériau poreux isotrope. De plus, seuls les flux dans l'axe de symétrie sont considérés. Cette hypothèse se justifie par la présence de la feuille de Parafilm pour l'étanchéité et de l'anneau de polystyrène pour l'isolation thermique lors des tests des échantillons au gel-dégel. Ainsi, la modélisation peut se limiter à une étude unidimensionnelle. L'évolution de la saturation en glace avec la température est donnée par les courbes d'interpolation des données expérimentales. Initialement, l'échantillon est à 0°C et la pression de liquide est de 0 MPa. À $t = 0$, la surface $x = 0$ est soumise à une décroissance

progressive de la température traduisant le début du cycle de gel-dégel tandis que la surface en $x = L$ est portée à 10°C. Soit,

$$T(0, t) = T_s(t); T(L, t) = 10^\circ\text{C} \quad (10.1)$$

Dans cette étude, aucune contrainte extérieure n'est appliquée à la structure. Notons $\partial\Omega$ la surface extérieure de l'échantillon et $\underline{n}_{\partial\Omega}$ son vecteur perpendiculaire sortant. Sous ces notations, la condition limite en contrainte s'écrit :

$$\underline{\sigma} \cdot \underline{n}_{\partial\Omega} = 0 \text{ sur } \partial\Omega \quad (10.2)$$

Ce qui permet d'identifier, via l'équation de conservation de la quantité de mouvement ($\underline{\text{div}}(\underline{\sigma}) = 0$), la constante d'intégration $f(t)$ de (8.64) à :

$$f(t) = 0 \quad (10.3)$$

donnant finalement :

$$\epsilon = \frac{b p_l + b_c \left(\mathcal{C}_f \left(T - T_f - T \ln \frac{T}{T_f} \right) - \Sigma_f (T - T_f) \right)}{K + \frac{4}{3}G} + \frac{\alpha K}{K + \frac{4}{3}G} (T - T_0) \quad (10.4)$$

De plus, en raison de la présence de la feuille de Parafilm autour de l'échantillon, nous supposons un flux d'eau nul au travers des surfaces $x = 0$ et $x = L$, soit :

$$\underline{\omega} \cdot \underline{n}_0 = 0 \text{ pour } x = 0 \quad (10.5a)$$

$$\underline{\omega} \cdot \underline{n}_L = 0 \text{ pour } x = L \quad (10.5b)$$

où \underline{n}_0 et \underline{n}_L sont respectivement les vecteurs perpendiculaires sortants aux surfaces $x = 0$ et $x = L$.

10.2.2 Application numérique

L'application numérique est réalisée en utilisant les valeurs des paramètres thermophysiques et poromécaniques reportées en annexe D.5 et au chapitre 8. A savoir, $\rho_l^0 = 9.97 \times 10^{-3} \text{ MN/m}^3$, $\rho_c^0 = 9.17 \times 10^{-3} \text{ MN/m}^3$, $\alpha_l^0 = -68.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\Delta\alpha_l = 24.732 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$, $\alpha_c^0 = 160 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $K_l = 1970 \text{ MPa}$, $K_c = 4310 \text{ MPa}$, $\lambda_l = 0.56 + 0.0017 (T - T_0) \text{ W/(mK)}$, $\lambda_c = 2.15 + 0.0123 (T - T_0) \text{ W/(mK)}$ [82], $\mathcal{S}_f = 1.2 \text{ MPa/K}$, $\mathcal{C}_f = 2.14 \text{ MPa/K}$, $\mathcal{C}_{pl} = 4 \text{ MPa/K}$ [20], $\mathcal{C}_m = 1,36 \text{ MPa/K}$ [39], $\alpha = \alpha_m = 30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [131], $K = 14100 \text{ MPa}$, $K_m = 31800 \text{ MPa}$, $b = 0.55$ [132], $\gamma_{cl} = 36 - 0.25 (T - T_0) \text{ mN/m}$ [144], $\lambda_m = 1.9 \text{ W/(mK)}$ (d'après [78]) et enfin,

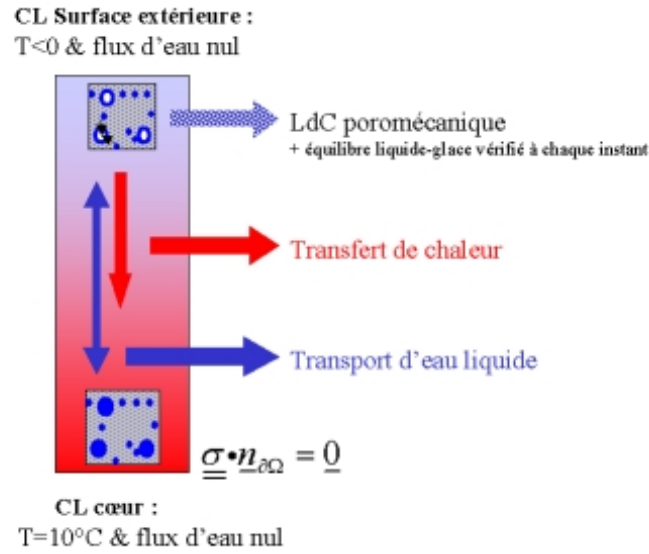


Figure 10.8: Schématisation du scénario de comportement d'une structure poreuse soumise à l'action du gel-dégel

$\eta_l(T, p_l) = \exp \left(a_1 + a_2 p_l + a_3 \frac{p_l}{T} + a_4 p_l^2 + a_5 \frac{p_l^2}{T} + a_6 p_l^3 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2} \right)$ avec $a_1 = 0.411011$ mPa s, $a_2 = 0.00854113$ mPa s/MPa, $a_3 = -2.67340$ mPa s K/MPa, $a_4 = -1.35750$ mPa s/MPa², $a_5 = 0.00525404$ mPa s K/MPa², $a_6 = -5.15042$ mPa s/MPa³, $a_7 = -2350.32$ mPa s K and $a_8 = 654401$ mPa s K² [66].

La sollicitation en température sur la surface $x = 0$ est la même que celle imposée lors du test d'écaillage sous gradient thermique, soit :

$$\begin{aligned} T_s(t) &= 273.15 - 0.002792 \times t ; t \in [0, 7200] \\ T_s(t) &= 253.15 ; t \in [7200, 10800] \\ T_s(t) &= 253.15 + 0.002792 \times (t - 10800) ; t \in [10800, 18000] \end{aligned} \quad (6a)$$

où T représente le température en Kelvin et t le temps en seconde.

Les résultats obtenus par le modèle, via la résolution numérique décrite au chapitre 9, sont reportés en figure 10.9 pour la série P4-E (vierge) et en figure 10.10 pour la série P4-E-d (séché puis resaturé). Nous pouvons y voir l'évolution des profils de température, saturation en glace, ainsi que des pressions de liquide et de glace lors d'un cycle de gel-dégel.

Pour les deux calculs (i.e. type P4-E ou P4-E-d), la pénétration de la baisse de température dans l'échantillon produit une augmentation des pressions de liquide et de glace avec un maximum

au voisinage de la surface $x = 0$. C'est la conséquence de l'action conjointe des trois sources de pression identifiées au chapitre 8, à savoir, l'expansion volumique de 9% lors du changement de phase, les dilatations-contractions thermiques et les transports de liquide à l'échelle du matériau (ou microcryosuccion). A la fin du dégel, une dépression est prédite dans les pores au voisinage de la surface $x = 0$. C'est la conséquence du transport de l'eau vers la surface $x = L$ lors du test provoquant ainsi une perte en eau au niveau de la surface opposée. Cette perte, combinée à l'hypothèse de milieu poreux constamment saturé en chaque point (i.e. $S_c + S_l = 1$) induit forcément une dépressurisation en $x = 0$. Enfin, la comparaison entre les profils à $t = 1$ heure et à $t = 4$ heures met en évidence l'asymétrie entre le comportement au gel et au dégel. Dans le cas présent, elle est due au transport de liquide à l'échelle macroscopique et à l'hystérésis sur la relation $S_c - T$ entre le gel et le dégel.

Les similitudes entre les résultats des deux calculs restent cependant limités. En effet, d'une part, l'ordre de grandeur des surpressions prédites n'est pas le même pour les ciments P4-E et P4-E-d. Ainsi, dans le cas de l'échantillon jamais séché, les pressions maximales prédites sont de l'ordre de grandeur de la limite en traction d'un matériau cimentaire traditionnel f_t (inférieure à la dizaine de MPa). Tandis que dans le cas de l'échantillon séché puis resaturé, les pressions prédites sont d'un ordre de grandeur supérieures à f_t . D'autre part, l'allure des profils est sensiblement différente : le pic de surpression au voisinage de la surface est nettement plus évident dans le cas de l'échantillon jamais séché.

Pour poursuivre cette analyse et notamment pour interpréter les résultats en terme de susceptibilité d'endommagement, il nous faut mettre au point un critère d'endommagement fiable. Dans cette optique, notons que les matériaux à matrice cimentaire ont un comportement qualifié d'élastique-fragile en traction. C'est-à-dire que pour une contrainte inférieure à la contrainte limite leur comportement est élastique et pour une contrainte supérieure à la contrainte limite, une rupture brutale intervient. Cependant, toute la difficulté est la détermination de cette contrainte limite. En effet, dans le cas traité, la matrice est sollicitée par une contrainte hydrostatique. Il est donc délicat de la comparer à la limite en traction f_t obtenue expérimentalement par un test de traction uni-axiale

Pour s'affranchir de ce problème, remarquons que les matériaux fragiles ne peuvent pas stocker de l'énergie libre au delà d'une valeur critique ΔW_{cr} , correspondant à l'énergie qui sera dissipée

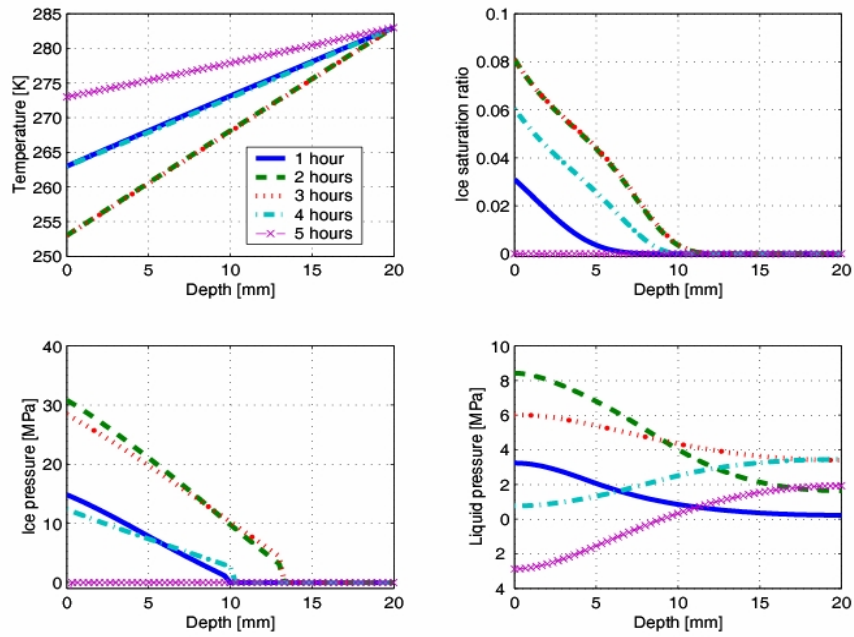


Figure 10.9: Evolutions des profils de température, pression de liquide, pression de glace et saturation en glace lors du cycle de gel-dégel calculées pour l'échantillon vierge.

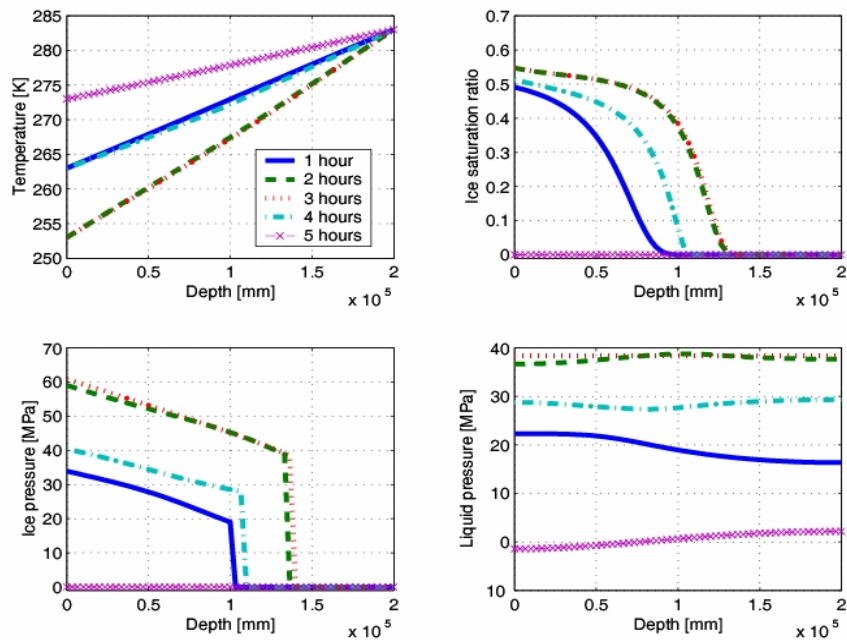


Figure 10.10: Evolutions des profils de température, pression de liquide, pression de glace et saturation en glace lors du cycle de gel-dégel calculées pour l'échantillon séché puis resaturé.

lors de la rupture (beltrami(1985) cité par [32]). Lorsque ce seuil est atteint, le matériau se fissure produisant ainsi la dissipation abrupte et irréversible de l'énergie libre stockée, et ce, indépendamment du type de sollicitation. Ainsi, en notant ΔW l'énergie libre stockée dans la phase "matériau vide" et non restituable après rupture, le critère de durabilité s'écrit :

$$\Delta W = \Delta W_{cr} \quad (10.7)$$

L'avantage d'un tel critère est d'être scalaire et indépendant de l'état de saturation ainsi que du type de sollicitation imposée à l'échantillon. Ainsi, lorsque la matrice est soumise à de la traction W_{cr} peut être simplement déterminé via un essai de traction simple sur matériau sec. Dans ce cas, en notant f_t la limite en traction de l'échantillon testé, nous avons (calcul en annexe F.1) :

$$\Delta W_{cr} = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{3K} + \frac{1}{G} \right) f_t^2 \text{ pour } \sigma_m > 0 \quad (10.8)$$

avec $\sigma_m = (1/3 \operatorname{tr}(\underline{\underline{\sigma}}) + \phi_l p_l + \phi_c p_c) / (1 - \phi_0)$ [30] la contrainte hydrostatique dans la matrice.

Dans le cas où la matrice est soumise à de la compression, le critère (10.7) reste valide et ΔW_{cr} peut être simplement déterminé via un essai de compression simple sur matériau sec. Dans ce cas, en notant f_c la limite en traction de l'échantillon testé, nous avons

$$\Delta W_{cr} = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{3K} + \frac{1}{G} \right) f_c^2 \text{ pour } \sigma_m < 0 \quad (10.9)$$

La linéarité des équations constitutives du matériau vide (8.59) permettent d'écrire l'énergie libre stockée dans le matériau vide qui sera dissipée lors de la fissuration sous la forme (calcul en annexe F.1) :

$$\Delta W = \frac{1}{2} \frac{[\sigma + \sum b_i p_i + \alpha K (T - T_0)]^2}{K} + \frac{1}{2} \sum \frac{p_i p_j}{N_{ij}} - \sum \alpha_{\phi i} p_i (T - T_0) + \frac{\underline{\underline{\sigma}}^d : \underline{\underline{\sigma}}^d}{4G} \quad (10.10)$$

où $\sigma = 1/3 \operatorname{tr}(\underline{\underline{\sigma}})$ est la partie hydrostatique du tenseur des contraintes tandis que $\underline{\underline{\sigma}}^d = \underline{\underline{\sigma}} - \sigma \underline{\underline{1}}$ représente la partie déviatorique.

L'évolution, lors du cycle de gel-dégel, du rapport entre ΔW et ΔW_{cr} obtenu pour les échantillons de type P4-E et P4-E-d est reportée en figures 10.11 et 10.12. La valeur de W_{cr} est estimée pour un f_t inférieur à 10 MPa et un f_c inférieur à 100 MPa [125] (soit ΔW_{cr} de l'ordre de 4 kPa en traction et de l'ordre de 400 kPa en compression). De la même manière que pour les

pressions de pores, nous pouvons remarquer que l'amplitude et l'allure du profil sont différents pour l'énergie stockée dans la matrice des l'échantillon de type P4-E ou P4-E-d. En effet, pour la série P4-E, W est supérieur à W_{cr} uniquement au voisinage de la surface soumise au gel. A l'inverse pour la série P4-E-d, ΔW est d'un ordre supérieur à ΔW_{cr} dans tout l'échantillon. Le modèle prédit ainsi, conformément aux observations expérimentales, un endommagement de surface pour la série P4-E et un endommagement global pour la série P4-E-d.

10.3 Discussion

La grande différence dans l'amplitude de $\Delta W/\Delta W_{cr}$ entre les deux séries d'échantillon s'explique par la grande quantité de glace formée dans les P4-E-d ($S_c \approx 0.55$ pour $T = 253.15$ K) comparée avec celle formée dans les P4-E ($S_c \approx 0.1$ for $T = 253.15$ K). Pour s'intéresser à l'effet de la perméabilité seule sur le comportement au gel (et de s'affranchir de l'influence de la quantité de glace formée) nous avons calculé $\Delta W/\Delta W_{cr}$ pour des échantillons de perméabilité d'ordre de grandeur différents ($4,1 \times 10^{-21}$ m² et $4,1 \times 10^{-20}$ m²) mais ayant la même courbe $S_c(\theta)$. Comme nous pouvons le voir en figure 10.13, lorsque la perméabilité augmente, le pic d'énergie libre stockée en surface chute. Ceci s'explique par l'incapacité de l'échantillon le moins perméable à relaxer les surpressions au voisinage de la surface soumise au gel. Cette tendance est confirmée par l'évolution de l'énergie en $x = 0$ reportée en figure 10.14 où, durant le palier à -20°C nous pouvons remarquer une baisse de $\Delta W/\Delta W_{cr}$ due à la relaxation des pressions de pore de la surface vers le cœur de l'échantillon.

Le rôle important joué par la perméabilité pourrait ainsi expliquer les résultats expérimentaux de [11] où un béton intermédiaire (résistance en compression de l'ordre de 50 MPa) résiste mieux à l'écaillage qu'un béton plus résistant (résistance en compression de 75 MPa) mais moins perméable. Cette tendance est étudiée plus en détail au chapitre 11.

En résumé, conformément aux observations expérimentales, le modèle poromécanique prédit un endommagement global pour les échantillons séchés puis resaturés et un endommagement de surface pour les échantillons vierges. La différence entre le comportement des deux types d'échantillon est attribuée à la quantité de glace formée et à la perméabilité. En effet, si la quantité de glace formée est suffisamment importante et la perméabilité suffisamment faible pour empêcher la relaxation des pressions de pore en surface, un endommagement local se

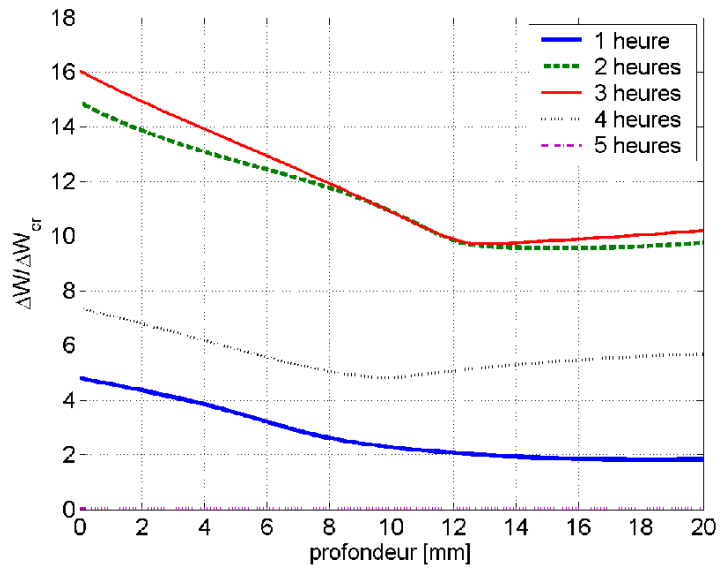


Figure 10.11: Evolution du profil de $\Delta W/\Delta W_{cr}$ calculé pour l'échantillon séché puis resaturé.

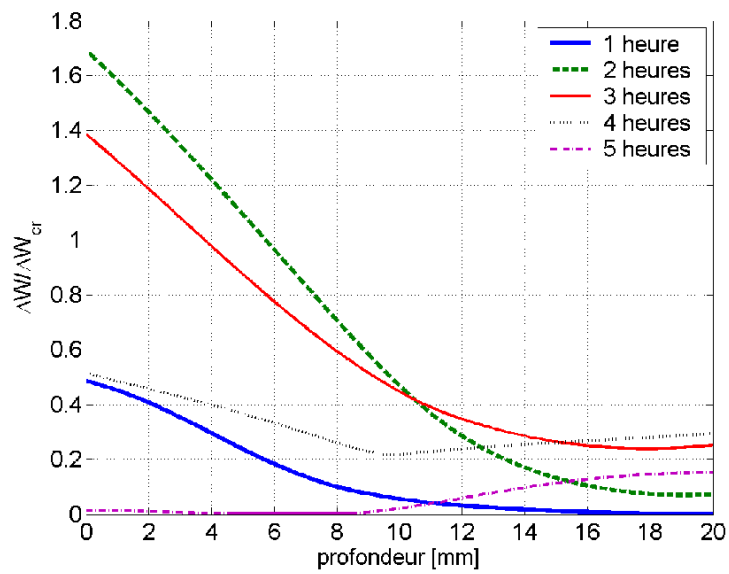


Figure 10.12: Evolution du profil de $\Delta W/\Delta W_{cr}$ calculé pour l'échantillon vierge.

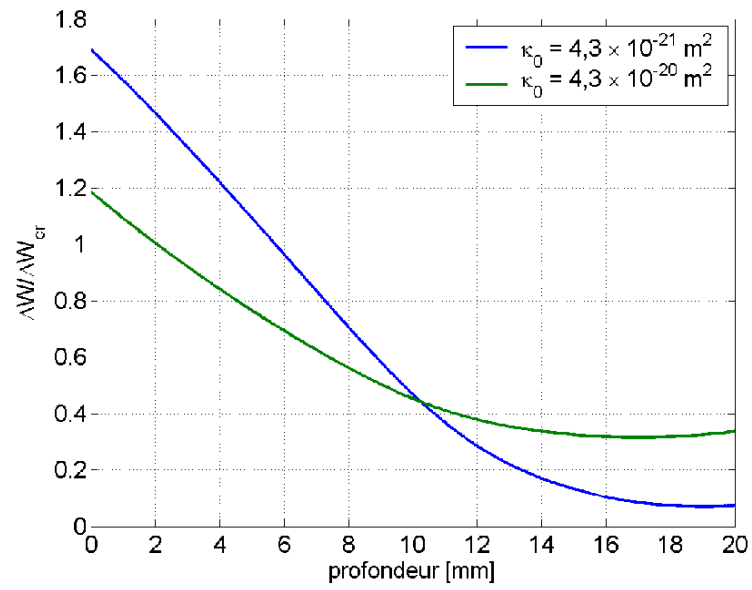


Figure 10.13: Comparaison du profil de ΔW en fin de gel pour des échantillons ayant la même quantité de glace formée mais de perméabilité différente.

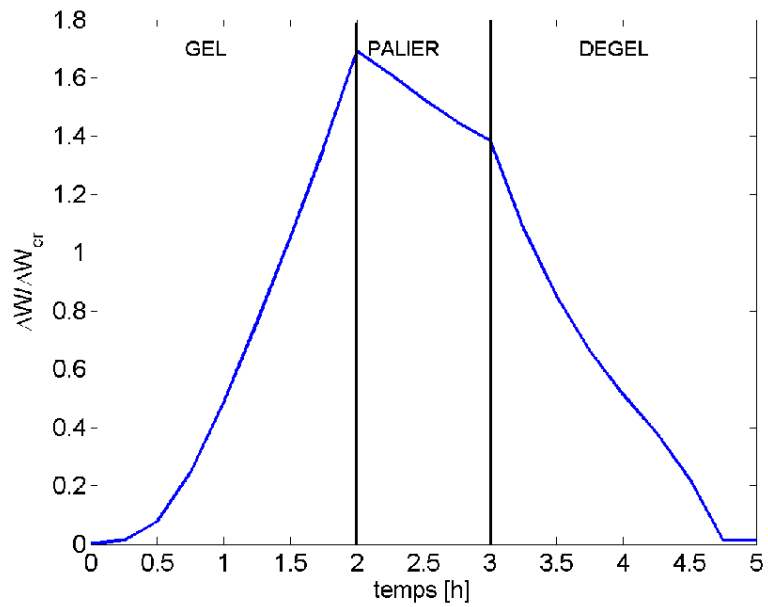


Figure 10.14: Evolution de ΔW calculée pour l'échantillon vierge lors d'un cycle de gel-dégel.

produira et des écailles se détacheront de la surface soumise au gel.

Notons que le scénario d'endommagement mis en avant dans cette étude est complémentaire de l'analyse faite par [134], et rappelée au chapitre 1, où l'écaillage serait dû à l'interaction mécanique entre la surface de l'échantillon et la couche de solution saline gelée. En effet, cette dernière peut être prise en compte par notre modèle en changeant les conditions limites en $x = 0$. Dans ce cas, l'hypothèse de problème unidimensionnelle ne serait plus adaptée, ce qui conduirait à un calcul tridimensionnel, plus complexe, mais globalement similaire.

Chapitre 11

Influence des bulles d'air sur le comportement au gel-dégel d'une structure poreuse

Pour empêcher l'apparition de pressions excessives dans le béton et ainsi limiter le risque d'endommagement par le froid, il est possible de créer, grâce à un agent entraîneur d'air, un réseau de bulles qui doivent être nombreuses, de petites dimensions, bien réparties et suffisamment rapprochées. Le respect de la quantité d'air entraîné dans un béton n'est pas suffisant pour garantir sa résistance au gel, il faut créer un véritable réseau de bulles d'air. Leurs dimensions ne doivent pas dépasser quelques dizaines de microns. Ce réseau de bulles va servir de « vases d'expansion » permettant les mouvements de l'eau et la formation de glace sans préjudice pour le matériau.

Un réseau efficace de bulles d'air est caractérisé par deux paramètres: le volume d'air total par unité de volume du béton, Φ_a^0 (la mesure de ce paramètre est effectuée sur béton frais au moyen d'un aréomètre) et le facteur d'espacement des bulles d'air \bar{L} qui correspond approximativement à la demi-distance moyenne séparant les parois de deux bulles voisines d'un réseau supposé régulier. Il représente la distance moyenne que doit parcourir l'eau pour atteindre une bulle d'air et doit être inférieur à une valeur seuil de l'ordre de quelques centaines de microns.

Si le rôle protecteur de l'agent entraîneur d'air vis-à-vis de la résistance au gel interne fait l'objet d'un consensus, son influence sur la tenue au gel-dégel de surface d'une structure poreuse n'est cependant pas totalement établie de nos jours. L'enjeu de ce chapitre est d'établir, par une analyse poromécanique, le lien manquant entre le comportement au gel-dégel de surface d'une structure poreuse et les paramètres du réseau de bulle d'air (i.e. Φ_a^0 et \bar{L}).

11.1 Position du problème

La première étape de cette étude est la détermination de la masse totale d'eau ayant migré du réseau poreux vers la bulle d'air. Pour cela, isolons une bulle d'air de rayon R , entourée d'une épaisseur \bar{L} de milieu poreux (cf. figure 11.1). R est pris égal au rayon moyen de l'ensemble des bulles d'air et \bar{L} est le demi-espacement moyen (défini au chapitre 1). Ils sont de l'ordre de

la dizaine à la centaine de microns, tandis que la longueur caractéristique du milieu poreux est inférieure à la centaine de nanomètres.

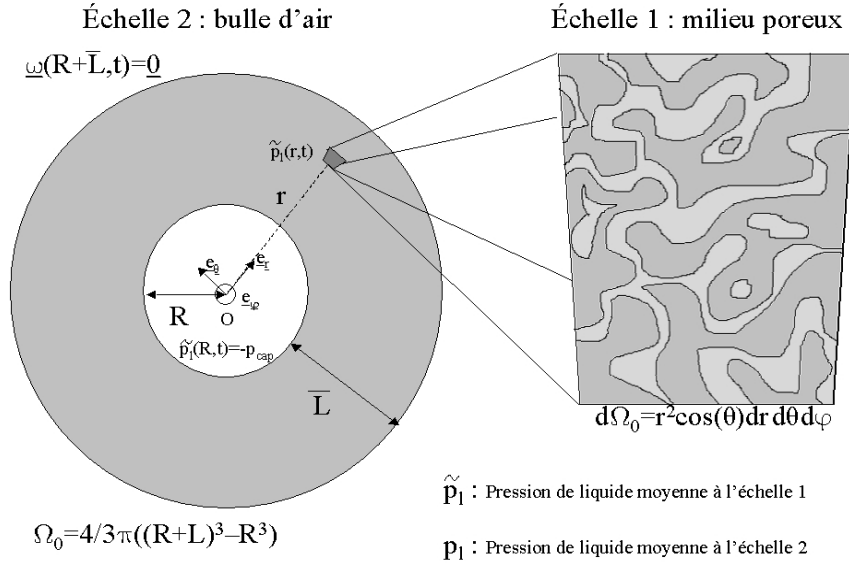


Figure 11.1: Représentation schématique de la bulle d'air et des échelles d'étude.

Le milieu poreux est donc supposé homogène à l'échelle de la bulle d'air. Sa perméabilité et sa conductivité thermique équivalentes sont notées respectivement κ et λ . Les grandeurs locale à l'échelle de la bulle d'air sont notées \tilde{x} . Leur moyenne sur le volume de milieu poreux $\Omega_0 = \frac{4}{3}\pi \left((R + \bar{L})^3 - R^3 \right)$ est noté x , soit :

$$x = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \tilde{x} d\Omega_0 \quad (11.1)$$

Le volume de l'ensemble formé par la bulle d'air et le milieu poreux est appelé "pâte de ciment" et est noté $\Omega_0^{pc} = \frac{4}{3}\pi (R + \bar{L})^3$. Les perméabilité et conductivité thermique équivalentes de cet ensemble sont notées respectivement κ^{pc} et λ^{pc} . κ^{pc} est estimée par le schéma différentiel auto-cohérent en supposant des inclusions sphériques d'air de perméabilité nulles dans le milieu poreux. Soit :

$$\kappa^{pc} = (1 - \Phi_a^0)^{3/2} \kappa \quad (11.2)$$

et λ^{pc} est estimée par le modèle 3 phase en supposant une inclusion sphérique d'air de conductivité thermique $\lambda_a = 0,02 \text{ W/(m K)}$ dans le milieu poreux. Soit :

$$\lambda^{pc} = \lambda \left(1 + \frac{\Phi_a^0}{\frac{1-\Phi_a^0}{3} + \frac{\lambda}{\lambda_a - \lambda}} \right) \quad (11.3)$$

où $\Phi_a^0 = \Omega_a^0 / \Omega_0^{pc}$ correspond au volume d'air occlus par unité de volume de pâte de ciment.

11.2 Mise en équation du phénomène à l'échelle locale

Pour mettre en équation le problème de transport d'eau à l'échelle locale, on a procédé de la même manière qu'au chapitre 8, mais en considérant une température homogène dans tout le volume de milieu poreux. Cette étude a été précédemment réalisée dans [31] et donne dans le cas d'une expérience à contrainte nulle ($\underline{\sigma} = 0$) :

$$\frac{\kappa(S_l)}{\eta_l(T)} \nabla_r^2 \tilde{p}_l = \frac{\partial}{\partial t} [(a + b S_c) \tilde{p}_l] + \frac{\partial}{\partial t} [\Sigma_{\Delta\rho} + \Sigma_T + \Sigma_{p_{cap}}] \quad (11.4)$$

où:

$$\begin{aligned} a &= \frac{b^2}{K} + \frac{b - \phi_0}{K_m} + \frac{\phi_0}{K_c} \quad \& \quad b = \phi_0 \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_l^0} \right) \\ \Sigma_{\Delta\rho} &= \phi_0 S_c \left(\frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} - 1 \right) \\ \Sigma_T &= \phi_0 [\alpha - \alpha_l^* + S_c (\alpha_l^* - \alpha_c^*)] (T - T_0) \\ \Sigma_{p_{cap}} &= p_{cap}(T) \left(\phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_m} - \frac{1}{K_c^0} \right) - b_c \left(\frac{b}{K} + \frac{1}{K_m} \right) \right) \end{aligned}$$

Notons que ϕ_0 est le volume de l'espace poreux par unité de milieu poreux et non par unité de pâte de ciment. Le rayon de la bulle d'air étant supérieur à la dizaine de microns nous pourrions supposer que toute l'eau migrant dans la bulle d'air s'y solidifie et que l'interface entre l'air et la glace est plane. L'équilibre mécanique donne ainsi :

$$\tilde{p}_a = \tilde{p}_c \text{ sur } \partial\Omega_a \quad (11.5)$$

avec $\partial\Omega_a$ la surface de contact entre le milieu poreux et la bulle d'air. De plus, nous négligerons les surpression-dépressions d'air, soit :

$$\tilde{p}_c \stackrel{(11.5)}{=} \tilde{p}_a = \tilde{p}_{atm} = 0 \text{ sur } \partial\Omega_a \quad (11.6)$$

Notons p_{cap} la différence de pression entre la glace et le liquide à l'équilibre (définie au chapitre 3). Au voisinage de l'interface entre la matrice solide et la bulle d'air, la pression de glace étant nulle, nous aurons:

$$\tilde{p}_l(R) = -p_{cap} \quad (11.7)$$

Au sein du réseau poreux, la pression de glace n'est pas nulle (changement de phase d'eau en glace, contractions thermiques, transports d'eau...). Par conséquent, l'équilibre entre l'eau et la glace impose une pression d'eau différente de celle au voisinage de l'interface entre la matrice

solide et la bulle d'air. Ce gradient de pression va engendrer un flux d'eau local, normal à la surface de la bulle d'air (cf. figure 11.1). Prenons le repère sphérique local de centré sur la bulle d'air. Le flux d'eau massique arrivant dans la direction (θ, φ) s'écrit, conformément à la loi de Darcy :

$$\underline{\tilde{\omega}}_a(r, \theta, \varphi) = -\rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta_l} \underline{grad}_r(\tilde{p}_l) \quad (11.8)$$

Notons $\dot{m}_{l \rightarrow a}$ la variation masse totale d'eau par unité de volume due au transport d'eau vers la bulle d'air. L'équation de conservation de la masse d'eau permet d'écrire:

$$\dot{m}_{l \rightarrow a} = \frac{1}{\Omega_0^{pc}} \int_{\partial \Omega_a} \underline{\tilde{\omega}}_a \cdot \underline{n} d(\partial \Omega_a) \quad (11.9)$$

Le problème énoncé est symétrique par rapport au centre de la bulle d'air. Par conséquent la pression locale et le flux d'eau ne dépendront pas de θ ni de φ :

$$\begin{aligned} \tilde{p}_l &= \tilde{p}_l(r, t) \\ &\quad ; r \in [R, R + \bar{L}] \\ \underline{\tilde{\omega}}_a &= \underline{\tilde{\omega}}_a(r, t) \end{aligned} \quad (11.10)$$

Finalement, en combinant (11.8), (11.9) et (11.10), et en notant $a_a = \partial \Omega_{a,i} / \Omega_0^{pc}$, $\dot{m}_{l \rightarrow a}$ s'écrit sous la forme :

$$\dot{m}_{l \rightarrow a} = -a_a \rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta_l} \frac{\partial \tilde{p}_l}{\partial r}(R) \quad (11.11)$$

avec ρ_l^0 et η_l la masse volumique initiale et la viscosité de l'eau.

L'expression (11.11) est difficilement utilisable dans un code de calcul à l'échelle de la structure poreuse car elle fait intervenir la dérivée de la pression de liquide locale. Par conséquent, nous allons chercher une relation du premier ordre entre $\dot{m}_{l \rightarrow a}$ et la différence entre la pression moyenne du milieu poreux (p_l) et celle au voisinage de la bulle d'air (p_{bulle}) du type :

$$\dot{m}_{l \rightarrow a} = a_a \rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta_l} \frac{p_l - p_{bulle}}{l_c} \quad (11.12)$$

où l_c représente une longueur caractéristique à déterminer et p_{bulle} la pression du liquide au voisinage de la bulle d'air.

11.3 Séparation des échelles de temps

11.3.1 Temps caractéristique du transport d'eau vers la bulle d'air

L'analyse dimensionnelle de (11.4) nous permet d'identifier $\tau_{cr, cryo}$, le temps caractéristique de

la macrocryosuccion, comme:

$$\tau_{cr,cryo} = \frac{\eta_l}{\kappa} L^2 a = \left(\frac{b^2}{K} + \frac{b - \phi_0}{K_m} + \frac{\phi_0}{K_c} \right) \frac{\eta_l}{\kappa} L^2 \quad (11.13)$$

Pour une pâte de ciment de rapport E/C=0,5 nous avons usuellement, $K \approx 15$ GPa, $G \approx 10$ GPa, $b \approx 0,7$, $N \approx 100$ GPa, $\phi \approx 0,3$, $\eta_l \approx 2$ mPa.s [132] et $K_g \approx 5$ GPa [138], $\kappa \approx 3,55\phi^{3,6} \times 10^{-18} \approx 4,65 \times 10^{-20}$ m² [144] et L inférieure au millimètre. Ce qui donne,

$$\tau_{cr,cryo} < 5 \text{ s} \quad (11.14)$$

11.3.2 Temps caractéristique de la cinétique de gel-dégel

Considérons la température caractéristique du changement de phase liquide-glace en milieu poreux définie dans [35] (i.e. $\theta_{cr} = \int_{S_c=0}^{S_c=1} \theta(S_c) dS_c$). Le temps caractéristique de la sollicitation ($\tau_{cr,gel}$) se déduit du rapport entre la température caractéristique et la cinétique de descente en température (v_{gel}), soit :

$$\tau_{cr,gel} = \frac{v_{gel}}{\theta_{cr}} \quad (11.15)$$

Physiquement, $\tau_{cr,gel}$ correspond au temps mis pour atteindre une température suffisamment basse pour induire un changement de phase conséquent au niveau de la surface soumise directement aux cycles de gel-dégel. Dans les matériaux cimentaires, les températures critiques usuellement observées sont de l'ordre de -10°C. Soit, pour une cinétique de gel de 4°C/h à 8°C/h⁵⁸, nous obtenons un temps caractéristique $\tau_{cr,gel}$ de l'ordre de l'heure.

11.3.3 Conclusion

La comparaison entre $\tau_{cr,cryo}$ et $\tau_{cr,gel}$ donne :

$$\tau_{cr,cryo} \ll \tau_{cr,gel} \quad (11.16)$$

Par conséquent, le phénomène de transport du liquide du milieu poreux vers la bulle d'air peut être considéré comme quasi-instantané vis-à-vis de la sollicitation imposée. Nous posons donc qu'à chaque instant le régime permanent est atteint à l'échelle de la bulle d'air, ce qui permet d'écrire la condition supplémentaire suivante :

$$\frac{\partial \tilde{m}}{\partial t} = 0 \quad (11.17)$$

⁵⁸ Cinétique utilisée dans la norme française pour les tests d'écaillages NF-XP P 18-420 [3]

11.4 Expression de la masse d'eau migrant dans la bulle d'air

11.4.1 Calcul de $\dot{m}_{l \rightarrow a}$ à l'échelle de la bulle d'air

Sous les hypothèses de régime permanent (11.17) et de symétrie sphérique (§11.2), la conservation de la masse d'eau locale dans le milieu poreux s'écrit :

$$\frac{\kappa}{\eta_l} \left(\frac{\partial^2 \tilde{p}_l}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \tilde{p}_l}{\partial r} \right) = 0 \quad (11.18)$$

L'intégration de (11.18) sous les conditions $\tilde{p}_l(R, t) = p_{bulle}$ & $p_l = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \tilde{p}_l(r) d\Omega_0$ combinées à (11.11) permet d'obtenir l'expression de la masse d'eau migrant du réseau poreux vers la bulle d'air en fonction du rayon de la bulle d'air R et du demi-espacement \bar{L} (calculs en annexe F.2) :

$$\dot{m}_{l \rightarrow a} = 2\rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta} \frac{1 - \left(\frac{R}{R+L}\right)^3}{1 + \frac{2}{3} \frac{\bar{L}}{R}} \frac{p_l - p_{bulle}}{\bar{L}^2} \quad (11.19)$$

qui donne, en posant $\Phi_a^0 = R^3/(R + \bar{L})^3$:

$$\dot{m}_{l \rightarrow a} = \rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta} \frac{6}{1 + 2(\Phi_a^0)^{-1/3}} \frac{(1 - \Phi_a^0)}{\bar{L}^2} \frac{p_l - p_{bulle}}{\bar{L}^2} \quad (11.20)$$

L'expression de $\dot{m}_{l \rightarrow a}$ donnée en (11.20) ne fait intervenir que des grandeurs mesurables à l'échelle macroscopique (i.e. Φ_a^0 et \bar{L}). Nous généraliserons ainsi cette expression à l'ensemble pâte de ciment, pour laquelle $\Phi_a^0 = \Omega_a/\Omega_{pc}$ est la proportion volumique d'air occlus et \bar{L} est égal au demi-espacement moyen entre les bulles d'air.

11.4.2 Comparaison avec la solution numérique

11.4.2.1 Masse d'eau migrant vers la bulle d'air

Nous avons vu que l'hypothèse de symétrie sphérique du problème nous permet de réduire l'étude à un problème unidimensionnel. Il en découle que le passage du problème continu à sa version discrétisée est similaire au travail réalisé au chapitre 9. La seule différence réside dans la discretisation spatiale. Celle retenue pour cette étude est schématisé en figure 11.2 où les points représentent les centres des volumes de contrôles (ou nœuds).

Conformément à l'étude du chapitre 9, un pas d'espace constant Δr entre les nœuds est choisi. Cependant, ici la taille des volumes de contrôle et de leurs surfaces de contact avec les volumes

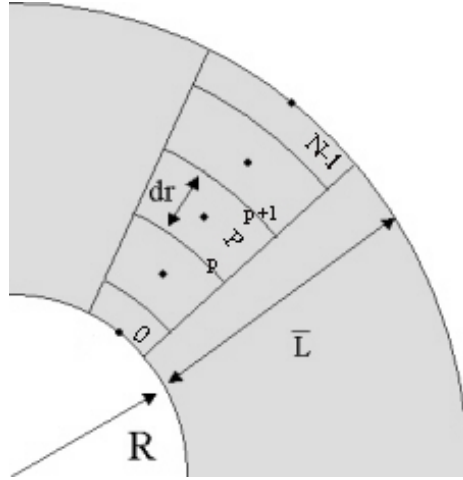


Figure 11.2: Schématisation de la discrétisation spatiale pour la résolution numérique à l'échelle de la bulle d'air

adjacents sont variables. En effet en notant P le volume de contrôle situé entre les surface $S(p)$ et $S(p + 1)$ dont le centre est le noeud d'abscisse r ,

$$V(P) = \frac{4}{3}\pi \left[\left(r + \frac{\Delta r}{2} \right)^3 - \left(r - \frac{\Delta r}{2} \right)^3 \right] \& S(p) = 4\pi \left(r - \frac{\Delta r}{2} \right)^2 \quad (11.21)$$

tandis qu'aux extrémités, les volumes 0 et $N - 1$ et les surfaces 0 et n s'écrivent :

$$V(0) = \frac{4}{3}\pi \left[\left(R + \frac{\Delta r}{2} \right)^3 - R^3 \right]; V(N - 1) = \frac{4}{3}\pi \left[(R + \bar{L})^3 - \left(R + \bar{L} - \frac{\Delta r}{2} \right)^3 \right] \\ S(0) = 4\pi R^2; S(n) = 4\pi (R + \bar{L})^2 \quad (22)$$

Nous avons opté pour une cinétique de variation de température de l'ensemble similaire en terme de cinétique de descente et remontée en température à celle utilisée dans la norme NF-XP P 18-420 [3]. A savoir, 4°C/h en gel et 8°C/h en dégel avec un palier de 3 heures à -20°C. Soit, un cycle de 10,5 heures entre 0°C et -20°C tel que :

$$T(t) = \begin{cases} 273.15 - 0.00111 \times t; & t \in [0, 18000] \\ 253.15; & t \in [18000, 28800] \\ 253.15 + 0.00222 \times (t - 28800); & t \in [28800, 37800] \end{cases} \quad (11.23)$$

Une des difficulté dans la résolution de (11.4) est la non-connaissance de la condition limite en $r = R + \bar{L}$. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons fait le calcul pour les deux cas extrêmes de la bulle d'air isolée (i.e. aucun flux d'eau au travers de la surface extérieure $S(n)$) et de la bulle d'air connectée à un réservoir (i.e. pression de liquide constante égale à la pression atmosphérique au nœud $N - 1$).

Enfin, (11.4) est résolue par la méthode de Newton-Raphson et la masse d'eau migrant vers la bulle d'air est calculée à chaque pas de temps par la relation (11.11), soit :

$$\dot{m}_{l \rightarrow a}^{t+\Delta t} = \rho_l^0 \frac{\kappa^{t+\Delta t}}{\eta^{t+\Delta t}} a_a \frac{\tilde{p}_l^{t+\Delta t}(1) - \tilde{p}_l^{t+\Delta t}(0)}{\Delta r} \quad (11.24)$$

La solution numérique (11.24) est ensuite comparée à l'expression analytique (11.20). Les résultats obtenus pour différentes valeurs de \bar{L} sont reportés en figures 11.3. Plus \bar{L} devient grand, plus la différence relative entre les solutions au premier ordre et la solution numérique est importante. En fait, l'augmentation de \bar{L} provoque une augmentation du temps caractéristique du phénomène de transport d'eau vers les bulles d'air, ce qui ne va pas dans le sens de la validité de l'hypothèse (11.16) sur laquelle repose l'analyse en régime permanent. Néanmoins, pour l'ensemble des valeurs de \bar{L} usuellement observées pour les matériaux cimentaires, l'écart relatif avec la solution numérique reste raisonnablement faible. Nous pouvons ainsi en conclure que l'expression analytique (11.20) est suffisante pour décrire, à l'échelle de la structure, le transport de l'eau du milieu poreux vers les bulles d'air.

11.5 Effet protecteur des bulles d'air dans le cas de l'écaillage ?

11.5.1 Mise en équation

11.5.1.1 Conservation de la masse d'eau

Notons m_l et m_c les masses actuelles de liquide et de glace contenues dans le réseau poreux par unité de volume de pâte de ciment dans sa configuration initiale. Nous avons par définition :

$$m_l = \rho_l (1 - \Phi_a^0) \phi_l \quad \& \quad m_c = \rho_c (1 - \Phi_a^0) \phi_c \quad (11.25)$$

Notons $\dot{m}_{l \rightarrow c}$ la masse d'eau se solidifiant par unité de volume de pâte de ciment dans sa configuration initiale et $\underline{\omega}$ le flux massique sortant de liquide. Les équations de conservation de la masse de liquide et de glace d'un VER de milieu poreux s'écrivent localement :

$$\frac{\partial m_l}{\partial t} = -div(\underline{\omega}) - \dot{m}_{l \rightarrow c} - \dot{m}_{l \rightarrow a} \quad \& \quad \frac{\partial m_c}{\partial t} = \dot{m}_{l \rightarrow c} \quad (11.26)$$

La combinaison de (11.26) avec la loi de Darcy ($\underline{\omega} = -\rho_l^0 \kappa^{pc} / \eta_l \underline{grad}_X(p_l)$) et la relation (11.20) donne finalement :

$$\frac{1}{\rho_l^0} \frac{\partial (m_l + m_c)}{\partial t} = \underline{div} \left(\frac{\kappa^{pc}}{\eta_l} \underline{grad}_X(p_l) \right) - \frac{\kappa}{\eta_l} \frac{6}{1+2} \frac{(1 - \Phi_a^0)}{(\Phi_a^0)^{-1/3}} \frac{p_l - p_{bulle}}{\bar{L}^2} \quad (11.27)$$

Notons maintenant M_l et M_c les masses actuelles de liquide et de glace contenues dans la pâte

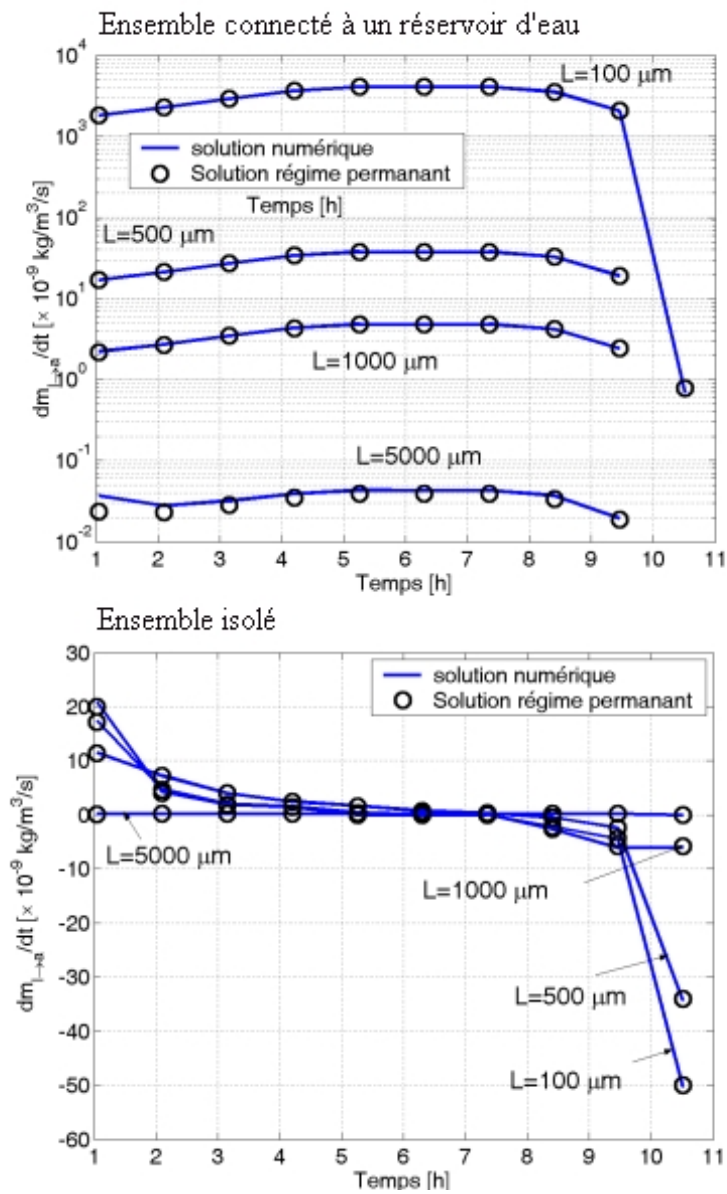


Figure 11.3: Comparaison entre la solution numérique et la solution analytique régime permanent pour les deux premières heures du gel.

de ciment (i.e. contenue soit dans le réseau poreux, soit dans les bulles d'air). Dans ce cas,

$$\frac{\partial M_l}{\partial t} = -\text{div}(\underline{\omega}) - \dot{m}_{l \rightarrow c} \quad \& \quad \frac{\partial M_c}{\partial t} = \dot{m}_{l \rightarrow c} \quad (11.28)$$

et nous retrouvons :

$$\frac{1}{\rho_l^0} \frac{\partial (M_l + M_c)}{\partial t} = \text{div} \left(\frac{\kappa^{pc}}{\eta_l} \text{grad}_X(p_l) \right) \quad (11.29)$$

11.5.1.2 Bilan énergétique de la pâte de ciment

Notons φ_a la déformation des vides d'air emprisonnés dans la pâte de ciment durcie⁵⁹. Une étude énergétique similaire à celle réalisée au chapitre 8 et sous les mêmes hypothèses donne la relation suivante pour la variation de l'énergie complémentaire du matériau poreux vide :

$$d\Psi_{mv}^* = \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{d\varepsilon}} - \Sigma_{mv} dT + (1 - \Phi_a^0) \sum_{i=l,c} \varphi_i dp_i + \varphi_a dp_a \quad (11.30)$$

ainsi que les lois d'états :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{\partial \Psi_{mv}^*}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}}, \quad \Sigma_{mv} = -\frac{\partial \Psi_{mv}^*}{\partial T}, \quad (1 - \Phi_a^0) \varphi_i = -\frac{\partial \Psi_{mv}^*}{\partial p_i}, \quad \varphi_a = -\frac{\partial \Psi_{mv}^*}{\partial p_a} \quad (11.31)$$

desquelles dérivent les équations constitutive du matériau vide :

$$\underline{\underline{d\sigma}} = \underline{\underline{E}} : \underline{\underline{d\varepsilon}} - \sum_{i=l, c, a} \left(b_i dp_i \right) - \underline{\underline{E}} : \underline{\underline{\alpha}} dT \quad (11.32a)$$

$$(1 - \Phi_a^0) d\varphi_l = b_l d\varepsilon + \frac{1}{N_{ll}} dp_l + \frac{1}{N_{lc}} dp_c + \frac{1}{N_{la}} dp_a - \alpha_{\phi l} dT \quad (11.32b)$$

$$(1 - \Phi_a^0) d\varphi_c = b_c d\varepsilon + \frac{1}{N_{cl}} dp_l + \frac{1}{N_{cc}} dp_c + \frac{1}{N_{ca}} dp_a - \alpha_{\phi c} dT \quad (11.32c)$$

$$d\varphi_a = b_a d\varepsilon + \frac{1}{N_{al}} dp_l + \frac{1}{N_{ac}} dp_c + \frac{1}{N_{aa}} dp_a - \alpha_{\phi a} dT \quad (11.32d)$$

$$d\Sigma_m = \underline{\underline{E}} : \underline{\underline{\alpha}} : \underline{\underline{d\varepsilon}} - \sum_{i=l, c, a} (\alpha_{\phi i} dp_i) + C_m \frac{dT}{T} \quad (11.32e)$$

Une extension de l'approche réalisée au chapitre 8 nous permet d'établir les relations suivantes

⁵⁹ Rappelons que ϕ_0 , φ_l et φ_c sont exprimées par unité de milieu poreux Ω_0 tandis que φ_a et ϕ_a^0 sont exprimées par unité de pâte de ciment Ω_0^{pc} . Ce choix a été fait afin de différencier clairement l'espace poreux (associé à la porosité ϕ_0) des bulles d'air (associées à la teneur en air ϕ_a^0).

entre les coefficients poromécanique :

$$\begin{aligned} \sum_{i=l,c,a} \frac{1}{N_{ji}} &= \frac{b_j - \Phi_0 S_j}{K_m}; \quad i = l, c \text{ et } \sum_{i=l,c,a} \frac{1}{N_{ia}} = \frac{b_a - \Phi_a^0}{K_m} \\ b_a + b_l + b_c &= 1 - \frac{K}{K_m} \\ \alpha_{\phi_j} &= \alpha (b_j - \Phi_0 S_j); \quad j = l, c \text{ et } \alpha_{\Phi_a^0} = \alpha (b_a - \Phi_a^0) \end{aligned} \quad (33)$$

avec K_m le module de compressibilité de la matrice solide et $\Phi_0 = (1 - \Phi_a^0) \phi_0$ le volume de l'espace poreux par unité de volume de pâte de ciment.

Afin d'estimer séparément les coefficients b_j et $1/N_{ij}$ nous avons besoin de relations supplémentaires relatives à la morphologie des différentes phases en présence. Dans un premier temps, les hypothèses d'inclusion sphérique de la bulle d'air dans le milieu et de séparation d'échelle nous permet d'écrire, conformément à l'analyse faite dans [31], les relations suivantes pour b_a et $1/N_{aa}$:

$$b_a = 1 - \frac{K}{k} \text{ et } \frac{1}{N_{aa}} = \frac{b_a - \Phi_a^0}{k} \quad (11.34)$$

où k est le module de compressibilité associé au milieu poreux vide s'évaluant par le schéma des sphères composites de Hashin [67] :

$$k = \frac{4 G_m K_m (1 - \phi_0)}{3 \phi_0 K_m + 4 G_m} \quad (11.35)$$

avec G_m est le module de cisaillement de la matrice.

La morphologie de la glace et de l'eau liquide confinés dans les pores est supposée similaire. En conséquence, leurs caractéristiques poromécaniques peuvent s'obtenir depuis celles du milieu poreux en proportion du volume poreux qu'ils occupent respectivement. Soit,

$$i, j = l, c; \quad b_i = S_i b_{mp}; \quad \frac{1}{N_{ij}} = \frac{S_i S_j}{N_{mp}} \quad (11.36)$$

où b_{mp} et N_{mp} sont les coefficient et module de Biot du milieu poreux définis par :

$$b_{mp} = b_c + b_l; \quad b_a + b_{mp} = 1 - \frac{K}{K_m} \quad (11.37)$$

$$\frac{1}{N_{mp}} = \sum_{i,j=l,c} \frac{1}{N_{ij}}; \quad \frac{1}{N_{mp}} + \frac{1}{N_{aa}} + \frac{2}{N_{ac}} + \frac{2}{N_{al}} = \frac{1}{N} \quad (11.38)$$

11.5.1.3 Ecriture des équations principales

Sous ces notations, et en procédant de la même manière qu'au chapitre 8, le nouveau système

d'équation à résoudre est (calculs en annexe F.3) :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \left[\rho_l^0 \frac{\kappa^{pc}}{\eta_l} \underline{\operatorname{grad}}_X(p_l) \right] - \frac{\kappa}{\eta_l} \frac{6}{1+2} \frac{(1-\Phi_a^0)}{(\Phi_a^0)^{-1/3}} \frac{p_l - p_{bulle}}{\bar{L}^2} \\ = \frac{\partial}{\partial t} \left(A + B p_l + C (T_0 - T) + D p_{cap}(T) + \frac{b_{mp} f(t)}{K + 4/3 G} \right) \end{aligned} \quad (39)$$

avec $A = \Phi_0 S_c \rho_c^0 / \rho_l^0$, $B = \frac{\Phi_0}{K_l} + \Phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_l^0} \right) + \frac{1}{N} + \frac{b_{mp}^2}{K + 4/3 G}$, $C = \Phi_0 \alpha_l^* + \alpha \left(\frac{4/3 G b_{mp}}{K + 4/3 G} - \Phi_0 \right) + \Phi_0 S_c (\alpha_c^* - \alpha_l^*)$ et enfin $D = \Phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} + \frac{1}{K_m} \right) + b_c \left(\frac{1}{K_m} + \frac{b_{mp}}{K + 4/3 G} \right)$.

et,

$$\operatorname{div}(\lambda^{pc} \underline{\operatorname{grad}}(T)) = \frac{\partial T}{\partial t} \left[T \Phi_0 \left[\left(\Sigma_f + \mathcal{C}_f \ln \frac{T}{T_0} \right) \frac{\partial S_c}{\partial T} \right] - (\mathcal{C}_m + \Phi_0 \mathcal{C}_{pl} - S_c \mathcal{C}_f + V_{l \rightarrow a} \mathcal{C}_{pc}) \right] \quad (11.40)$$

où $V_{l \rightarrow a} = \int_0^t \dot{m}_{l \rightarrow a} dt / \rho_c^0$ correspond au volume de glace contenue dans les bulles d'air par unité de volume de pâte de ciment et $\mathcal{C}_{pc} = \rho_c^0 c_{pc}$ la capacité calorifique volumique de la glace à pression constante. Remarquons que dans le cas du matériau avec bulles d'air, S_c n'est - rigoureusement - pas mesurable directement. En effet, la quantité de glace formée que l'on mesure expérimentalement est l'ensemble de la glace contenue dans le réseau poreux (soit $\Phi_0 S_c \Omega_{pc}^0$) et dans les bulles d'air (soit $V_{l \rightarrow a} \Omega_{pc}^0$).

11.5.2 Conditions aux limites

Lors d'un test d'écaillage, conformément à la description faite en partie I et en annexe A, l'échantillon est isolé thermiquement et hydriquement sur toutes ses faces exceptée une, sur laquelle une couche d'eau salée est appliquée. L'échantillon ainsi conditionné est ensuite mis dans une enceinte climatique dont la température T_s suit des cycles de refroidissement-chauffage entre 20°C et -20°C. Pour le calcul, nous ne modélisons que la descente en température entre 0 et -20°C avec une cinétique de descente en température conforme à celle utilisée lors du test d'écaillage, c'est à dire 4°C/h. La température initiale est fixée à 273,15 K et la pression initiale est supposée nulle. Nous supposons un flux d'eau nul sur toutes les faces de l'échantillon exceptée celle soumise au gel, soit :

$$\underline{\omega}(x = L, t) \cdot \underline{n}_L = 0 \quad (11.41)$$

En $x = 0$ l'échantillon est en contact une couche de glace soumise à aucune contrainte ex-

térieure, nous poserons ainsi :

$$p_c(0, t) = 0 \quad (11.42)$$

La présence d'un isolant thermique sur toutes les parois exceptée celle soumise au gel tendent à imposer un flux de chaleur nul en $x = L$.

$$\underline{q}(x = L, t) \cdot \underline{n}_L = 0 \quad (11.43)$$

La surface $x = 0$ n'est, quant à elle, pas isolée thermiquement de l'enceinte climatique. Par soucis de simplicité nous avons opté pour une condition limite du type :

$$T(x = 0, t) = T_s(t) \quad (11.44)$$

11.5.3 Confrontation à l'expérience

Nous ne disposons pas de résultats directement exploitable d'écaillage sans sel de pâtes de ciment durcies contenant de l'air entraîné⁶⁰. Le modèle est ainsi comparé aux essais réalisés dans le cadre de BHP2000 sur des bétons soumis à de l'écaillage avec sel. Dès lors, cette étude comparative ne pourra être que qualitative. Son but est de voir si le modèle élaboré dans cette étude, bien qu'incomplet pour une prédiction fine du comportement (notamment en raison de l'absence de la modélisation de l'action des sels de deverglacage), peut expliquer certaines tendance observées expérimentalement quant au rôle de l'entraîneur d'air et de la perméabilité sur la résistance à l'endommagement de surface.

Les caractéristiques des échantillons testés dans le cadre du programme BHP2000 sont reportées aux tableaux 11.1 & 11.2. Tous les bétons retenus sont gâchés avec du ciment CEM I et sans ajouts autre d'un entraîneur d'air. La perméabilité de chaque formulation est estimée par le biais d'essais de porosimétrie à mercure couplés de la formule de Katz-Thompson. Enfin, les relations $S_c(\theta)$ sont estimées à partir de celles mesurées des pâtes de ciment de rapports E/C similaires (i.e. E/C=0,4 pour les formulations M50 et M50EA et E/C=0,3 pour les formulations M75 et M75EA). Pour les formulations M25 et M25EA, ne disposant pas de résultats sur des pâte de rapport E/C si élevé, nous avons utilisé les données reportées dans la thèse de Kauf-

⁶⁰ Pour qu'on puisse exploiter des résultats expérimentaux, il faut, qu'en plus des résultats aux tests d'écaillage, on puisse disposer des caractéristiques des échantillons (résistances mécaniques, perméabilité et modules d'élasticités notamment).

mann [77] pour une pâte de ciment de rapport E/C=0,8. L'évolution de S_c en gel en fonction de la température pour les trois rapport E/C considéré est reportée en figure 11.4.

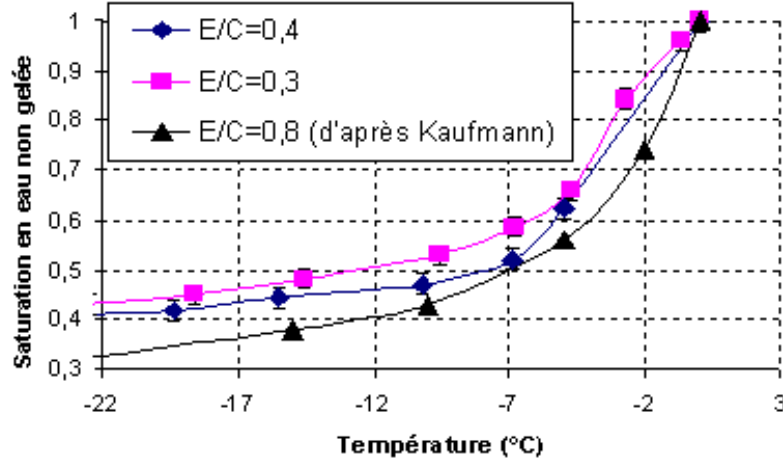


Figure 11.4: Evolution de la proportion volumique d'eau non gelée avec la température pour les différents rapports E/C choisis.

Enfin, le critère de résistance choisi est le même que celui défini au chapitre 10. A savoir, que l'énergie libre stockée restituable lors de la fissuration, notée ΔW doit restée inférieure à l'énergie libre réellement dissipée lors de la fissuration, notée ΔW_{cr} et égale à $1/6[1/(3K)+1/G]f_t^2$ où f_t est la contrainte limite lors d'un test de traction simple. Dans le cas présent ΔW s'écrit :

$$\Delta W = \frac{1}{2} \left[\frac{\sigma + (b_{mp} (p_l + S_c p_{cap}) + \alpha K (T - T_0))^2}{K} + \frac{(p_l + S_c p_{cap})^2}{N_{mp}} \right] - \alpha_{\Phi} (p_l + S_c p_{cap}) (T - T_0) + \frac{\sigma^d : \sigma^d}{4G} \quad (45)$$

où $\alpha_{\Phi} = \alpha (b_{mp} - (1 - \Phi_a^0) \phi_0)$.

Pour chaque test, la valeur maximale prise par ΔW sur le premier centimètre de l'échantillon, notée ΔW_{max} , est calculée. Ainsi, plus le rapport entre ΔW_{max} et ΔW_{cr} est grand, et plus nous serions en droit de nous attendre à un écaillage important.

Les résultats des calculs numériques et des tests d'écaillages sont reportés au tableau 11.3 et comparés en figure 11.5. Nous pouvons tout d'abord remarquer une assez bonne corrélation entre l'amplitude du rapport $\Delta W_{max}/\Delta W_{cr}$ et la masse d'écaillés récoltées pour l'ensemble

des formulations retenues. Notamment, nous retrouvons par le calcul :

- La moindre résistance à l'écaillage des formulations peu perméables M75 et M75EA vis-à-vis des formulations plus perméables M50 et M50EA bien que la résistance mécanique de ces dernières soit moindre et la quantité de glace formée légèrement plus importante.
- La réduction de l'effet de l'entraîneur d'air sur la tenue au gel lorsque la perméabilité diminue. En effet, moins les formulations sont perméables, plus la différence entre les rapports $\Delta W/\Delta W_{cr}$ pour les formulations avec et sans entraîneur d'air est faible.

Ces résultats mettent ainsi clairement en avant le rôle primordial joué par la perméabilité dans la tenue à l'écaillage des structures en matériau cimentaire.

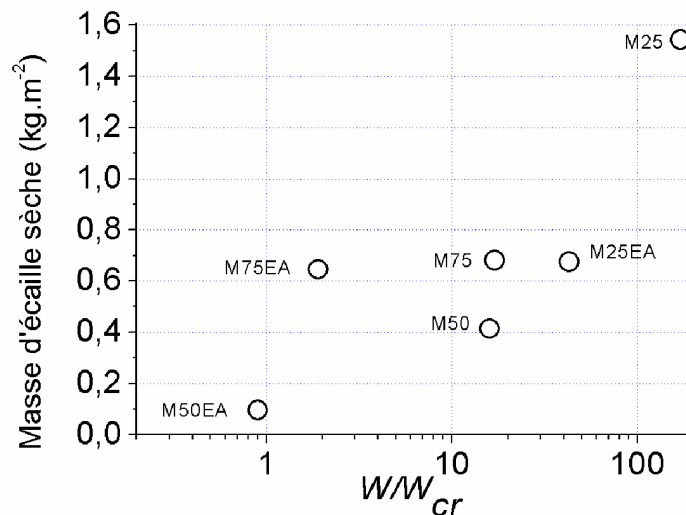


Figure 11.5: Comparaison entre les résultats de BHP2000 et les prédictions numériques quant au rapport $\Delta W/\Delta W_{cr}$.

Cependant, le modèle n'arrive pas à expliquer la forte masse d'écaillage récoltée dans le cas du M75EA. C'est sûrement dû à la non prise en compte de l'ensemble des phénomènes menant à l'endommagement, dont l'un des plus importants est l'action des sels de déverglaçage.

En conclusion l'étude menée dans ce chapitre permet, par le biais de la relation (11.20) entre la masse d'eau migrant dans les bulles d'air, la pression de liquide et les paramètres du réseau de bulle d'air, une quantification aisée de l'influence de l'air occlus sur la tenue au gel-dégel de surface. De plus, même si l'action des sels n'a pas été pris en compte, les résultats obtenus

par le modèle permettent de retrouver les tendances observées expérimentalement lors de la campagne d'essai BHP2000.

Des.	E/C	Φ_a^0	\bar{L}	ϕ_0	f_t	κ_0	κ_0^{PC}
Unité	-	-	μm	-	MPa	$\times 10^{-21}$	m^2
M25	0.84	2.4	491	16.2	2.07	5.06	4.88
M25 EA	0.70	4.1	138	13.7	2.21	2.76	2.59
M50	0.48	1.4	493	14.4	4.03	3.31	3.26
M50 EA	0.39	3.0	158	13.3	3.57	2.49	2.38
M75	0.32	0.7	560	11.5	5.10	1.47	1.45
M75 EA	0.27	5.1	140	10.7	4.71	1.14	1.05

Tableau 11.1: Caractéristiques principales des bétons issues de [11]

Des.	K	G	K_m	G_m
Unité	GPa	GPa	GPa	GPa
M25	17.7	13.3	24.4	19.7
M25 EA	18.3	13.7	23.9	18.9
M50	22.4	16.8	29.8	23.7
M50 EA	23.3	17.5	30.3	23.9
M75	25.8	19.3	32.3	25.3
M75 EA	25.0	18.8	30.9	24.0

Tableau 11.2: Estimation des caractéristiques poromécaniques des bétons soumis au test d'écaillage

Des.	ΔW_{cr}	ΔW_{\max}	W_{\max}/W_{cr}	$M_{\text{écailles}}$
Unité	kJ/m^3	kJ/m^3	-	g/m^2
M25	0,067	11,48	171	1542
M25 EA	0,074	3,18	43	675
M50	0,22	3,60	16	414
M50 EA	0,15	0,14	0,9	95
M75	0,28	4,67	17	682
M75 EA	0,24	0,48	1,9	646

Tableau 11.3: Masse d'écaille récoltée suivant [11] et prédiction théorique de la pression de cristal maximale sur le premier centimètre de l'échantillon.

Résumé de la cinquième partie

Dans cette cinquième partie, nous nous sommes intéressé à la compréhension du comportement d'une structure cimentaire soumise à des cycles de gel-dégel, sous gradient thermique et en l'absence de sels de déverglaçage. Cette approche a été retenue afin de découpler les phénomènes présents et de scruter le rôle des transports d'eau à l'échelle de la structure sur la tenue au froid.

Nous avons dans un premier temps vérifié expérimentalement la susceptibilité d'échantillons de ciment de s'endommager en surface en l'absence de sels. Cette étude a montré que, suivant le type de cure qu'ils ont subie, le comportement des échantillons testés diffère. Dans le cas d'un échantillon conservé en ambiance humide du gâchage jusqu'au moment du test un phénomène d'écaillage est observé; tandis que dans le cas d'un échantillon séché puis resaturé avant le test, un endommagement par gel interne se produit.

Pour expliquer ces différences de comportement, le modèle poromécanique développé en partie IV a été utilisé. Conformément aux observations expérimentales, le modèle poromécanique prédit un endommagement global pour les échantillons séchés puis resaturés et un endommagement de surface pour les échantillons vierges. La différence entre le comportement des deux types d'échantillon est alors attribué à la quantité de glace formée et à la perméabilité. En effet, si la quantité de glace formée est suffisamment importante et la perméabilité suffisamment faible pour empêcher la relaxation des pressions de pore en surface, un endommagement local se produira et des écailles se détacheront de la surface soumise au gel.

Dans un deuxième temps, nous avons voulu vérifier l'effet de l'action des agents entraîneur d'air sur l'endommagement de surface d'une structure de ciment. Dans ce contexte, par une étude en régime permanent, la masse d'eau migrant du réseau poreux vers la bulle d'air a été estimée en fonction de la différence de pression entre l'eau au voisinage de la bulle d'air (p_{bulle}) et la pression d'eau moyenne d'un VER de pâte de ciment (p_l), de la proportion volumique d'air occlus (Φ_a^0) et du demi-espacement moyen entre deux bulles d'air (\bar{L}) :

$$\dot{m}_{l \rightarrow a} = \rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta} \frac{6}{1 + 2} \frac{(1 - \Phi_a^0)}{(\Phi_a^0)^{-1/3}} \frac{p_l - p_{bulle}}{\bar{L}^2}$$

où κ représente la perméabilité du milieu poreux et η_l la viscosité dynamique de l'eau. Par la suite, par une approche poromécanique similaire à celle développée en partie IV, nous avons scruté l'influence des bulles d'air sur la tenue au froid d'un échantillon de ciment. Nous retrouvons alors les résultats trouvés par l'étude BHP2000 pour lesquels les bétons à performance de type M75 s'écaillent plus que les bétons de résistance moyenne de type M50 et sont moins sensibles à l'effet de l'entraîneur d'air que les formulations plus perméables. Le modèle ainsi développé permet ainsi de mettre en avant le rôle joué par les paramètres matériaux, dont la perméabilité et la teneur en air sur la tenue au gel d'une structure poreuse, et ce, même en présence de sel, au vu l'adéquation entre les résultats du modèle et les expériences d'écaillage BHP2000.

Conclusion générale

L'objectif des travaux de recherche présentés dans ce mémoire est l'approfondissement de nos connaissances sur le comportement au gel-dégel de surface d'une structure poreuse en vue d'une prédiction de son comportement et de l'identification de paramètres matériaux clés relatifs à sa pérennité hivernale. Pour cela, nous avons tout d'abord mené une étude à l'échelle du matériau avant de l'insérer dans une approche de type poromécanique des milieux continus à l'échelle de la structure.

Principaux résultats à l'échelle du matériau

Le but des travaux effectués à cette échelle est de déterminer la, ou les, relation(s) permettant de caractériser à l'échelle macroscopique l'état de gel du milieu poreux à une température donnée. Dans le cas d'un système réversible, la relation mesurable entre la proportion de glace de glace formée (S_c) et la température (T), identifiable à une fonction d'état thermodynamique, est suffisante. Cependant, dans le cas réel où un hystérésis entre le gel et le dégel est observé, une relation supplémentaire relative à la loi d'évolution de la variable traduisant la dissipation capillaire serait nécessaire. Dans la suite de l'étude, cette dissipation n'étant pas prise en compte, nous nous sommes contenté de la relation $S_c - T$ pour caractériser l'état de gel du milieu poreux.

Afin de la mesurer, un dispositif basé sur une méthode capacitive a été mis au point. L'utilisation de cette méthode repose, dans le cas du gel, sur le contraste entre la constante diélectrique réelle de l'eau (entre 80 et 100) et de la glace Ih (environ 3) dans le domaine des hautes fréquences radio (entre 10 et 100 MHz) et pour des températures comprises entre -40°C et 0°C . Ainsi, tout changement de phase en milieu poreux se traduira par une variation sensible de la constante diélectrique globale du matériau testé.

Le premier travail, présenté en chapitre 5, est l'élaboration du dispositif expérimental permettant de mesurer les variations de constante diélectrique du matériau en fonction de sa température. Ensuite, le lien entre la constante diélectrique et la proportion de glace formée est établi, au chapitre 6, par une approche d'homogénéisation multi-échelle. Les résultats obtenus sur des pâtes de ciment durcies et des matériaux poreux modèles par ce dispositif sont alors comparés avec succès à ceux obtenus pour les mêmes types d'échantillons par calorimétrie basse température. Enfin les courbes $S_c(\theta)$ sont utilisées pour caractériser le milieu poreux testé en terme de distribution de tailles de pores. Les résultats obtenus, qui ont été comparés avec ceux obtenus

par la méthode BJH depuis des courbes de désorption d'eau, ont mis en évidence l'aptitude de la méthode dans la gamme de pores comprise entre 2 nm et 20 nm.

Ainsi, étant en mesure de caractériser à l'échelle macroscopique l'état de gel du milieu poreux soumis au froid, il devient possible d'étudier, par une approche macroscopique de type poromécanique des milieux continus, son comportement mécanique.

Principaux résultats à l'échelle de la structure

Afin d'expliquer l'endommagement par le froid des matériaux cimentaires, nous proposons un scénario de comportement basé sur le couplage entre l'augmentation volumique de 9% accompagnant la transformation de l'eau en glace, les transferts d'eau non gelée au sein du réseau poreux et le comportement thermomécanique de chaque constituant. L'étude menée dans cette partie se limite au problème linéarisé d'une structure unidimensionnelle soumise à l'action du froid en surface. De plus, l'hypothèse des petits déplacements et des petites déformations est adoptée, ce qui borne strictement cette étude à l'apparition de la première fissure.

Les différentes sources de surpression lors d'une sollicitation par le froid, chacune de magnitude comparable, ont pu ainsi être identifiées. A savoir, les pressions hydrauliques dues à la différence de densité entre l'eau et la glace, les dilatations et contractions thermiques différentielles et les transports, supposés instantanés à l'échelle d'un VER, causés par la condition d'équilibre chimique liquide-glace.

Utilisant ce modèle poromécanique, nous nous sommes intéressé à la compréhension du comportement d'une structure cimentaire soumise à des cycles de gel-dégel en surface en l'absence de sels de déverglaçage. Cette approche a été retenue afin de scruter le rôle des transports d'eau à l'échelle de la structure sur la tenue au froid.

Ainsi, après avoir vérifié expérimentalement la susceptibilité d'échantillons de ciment de s'endommager en surface en l'absence de sels, nous avons pu mettre en avant, tout en le quantifiant, le rôle primordial joué par la quantité de glace formée et la perméabilité sur la tenue au gel de surface. En effet, si la quantité de glace formée est suffisamment importante et la perméabilité suffisamment faible pour empêcher la relaxation des pressions de pore en surface, un endommagement local se produira et des écailles se détacheront de la surface soumise au gel.

Dans un deuxième temps, l'influence des agents entraîneur d'air sur l'endommagement de surface d'une structure de ciment est étudiée. Le premier résultat de cette étude est la construction d'une relation analytique simple permettant d'évaluer la masse d'eau migrant, à chaque instant, du milieu poreux vers les bulles d'air.

Le second résultat, basé sur une approche poromécanique prenant en compte l'influence des bulles d'air, est la quantification de la chute d'efficacité de l'agent entraîneur d'air lorsque la perméabilité diminue. Ainsi, les résultats de BHP2000 où les bétons à haute performance s'écaillent plus que les bétons de résistance moindre mais plus perméables trouvent une explication plausible.

En conclusion, le modèle développé permet de mettre en avant le rôle joué par les paramètres matériaux, dont la perméabilité et la teneur en air sur la tenue au gel d'une structure poreuse, et ce, même en présence de sel, au vu l'adéquation entre les résultats du modèle et les expériences d'écaillage BHP2000.

Bibliographie

- [1] A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & sons, 1978.
- [2] D.F. Adkins. Laboratory duplication of surface scaling. *Concrete international*, 1986.
- [3] AFNOR. Nf-xp p 18-420, essai d'écaillage des surfaces de béton durci exposées au gel en présence d'une solution saline. *Normalisation Française*, 1995.
- [4] L. Alarcon-Ruiz. *Analyse de l'évolution des propriétés microstructurales des bétons lors d'une élévation de la température*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Champs sur Marne, France, 2003.
- [5] C.A. Angel, W.J. Sichina, and M.J. Oguni. Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating. *Journal of Physical Chemistry*, 86(6):998–1002, 1982.
- [6] D. Archer and R. Carter. Thermodynamics properties of $NaCl + H_2O$ systems. 4 - heat capacities of H_2O and $NaCl(aq)$ in cold-stable and supercooled states. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:8563–8584, 2000.
- [7] S. Assouline and D. Tessier. A conceptual model of the soil water retention curve. *Water Resources Research*, 34(2):223–231, 1998.
- [8] D.H. Badger and E.J. Sellevold. Ice formation in hardened cement past - part I - room temperature cured pastes with variable moisture content. *Cement and Concrete Research*, 16:709–720, 1986.
- [9] D.H. Bager and E.J. Sellevold. Ice formation in hardened cement paste - part II : Drying and resaturation on room temperature cured pastes. *Cement and Concrete Research*, 16:835–844, 1986.
- [10] N. Banthia, M. Pigeon, and L. Lachance. calorimetric study of freezable water in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 1989.
- [11] V. Baroghel-Bouny, S. Arnaud, D. Henry, M. Carcasse, and D. Quenard. Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXI^e siècle. III- propriétés de durabilité des bétons mesurées sur éprouvettes conservées en laboratoire. In *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, pages 13–59, Novembre-Décembre 2002.
- [12] V. Baroghel-Bouny and T. Chaussadent. Caractérisation de la texture d'un béton durci à partir des isothermes de sorption de vapeur d'eau. *Bulletin de Liaison L.P.C*, 187:69–75, 1993.
- [13] J. Baron and R. Sauterey. *Le Béton Hydraulique - Connaissance et Pratique*. Presses de L'ENPC, 1982.
- [14] E.P. Barrett, L.G. Joyner, and P.P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. i : Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73:373–380, 1951.
- [15] J. Barthel, H Hetzenauer, and R. Buchner. Dielectric relaxation of aqueous electrolyte solutions. i- solvent relaxation of 1:2, 2:1 and 2:2 electrolyte solutions. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physical Chemistry Chemical Physics*, 96:988–997, 1992.
- [16] J. Beaudoin and C. MacInnis. The mechanism of frost damage in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 4:139–147, 1974.
- [17] M. Bitteli, M. Flury, and K. Roth. Use of dielectric spectroscopy to estimate ice content in frozen porous media. *Water resources research*, 40, 2004.
- [18] S. Béjaoui. *Etude de la formation de glace au sein de la texture poreuse des matériaux*. PhD thesis, INSA Toulouse, Toulouse, France, 2001.
- [19] S. Béjaoui, E. Revertegat, and J-P. Bournazel. Mécanismes de formation de la glace au sein des

pâtes de ciment et bétons. *Revue française de Génie Civil*, 6(7-8), 2002.

- [20] M. Brun, A. Lallemand, JF. Quinson, and C. Eyraud. A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores : The thermoporometry. *Thermochimica Acta*, 21:59–88, 1977.
- [21] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60(2):309–319, 1938.
- [22] ASTM C672-92. *Annual Book of ASTM Standard*, volume 04.02 : Concrete and Aggregates. 1996.
- [23] P. Casses and M.A. Azouni-Aidi. A general theoretical approach to the behaviour of foreign particules at advancing solid-liquid interfaces. *Adv. in col. and int. sci.*, 50:103–120, 1994.
- [24] Chalmers. Principles of solification. *John Wiley and Sons, Inc*, 1964.
- [25] X. Chateau and L. Dormieux. Approche micromécanique du comportement d'un milieu poreux non saturé. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 326(II-b):533–538, 1995.
- [26] T. Chaussadent. *Etat des lieux sur la carbonatation du béton armé*. LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSEES (LCPC), Septembre 1999.
- [27] B.J. Christensen, T.O. Mason, and H.M. Jennings. Comparaison of mesured and calculated permeabilities for hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 26(9):1325–1333, 1996.
- [28] J. Clifford. *Properties of water in capillaries and thin films*, pages 75–132. Plenum Press, 1975.
- [29] A.R. Collins. The destruction of concrete by frost. *J. Inst. Civil Eng.*, 23:29–41, 1944.
- [30] O. Coussy. *Poromechanics*. John Wiley & Sons, 2004.
- [31] O. Coussy. Poromechanics of freezing materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53:1689–1718, 2005.
- [32] O. Coussy. Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53:1689–1718, 2006.
- [33] O. Coussy, V. Baroguel-Bouny, P. Dangla, and M. Mainguy. Evaluation de la perméabilité à l'eau liquide des bétons à partir de leur perte de masse durant le séchage. *Transfert dans les Bétons et Durabilité*, pages 269–284, 2001.
- [34] O. Coussy and F. Chevoir. *Physique des états de la matière*. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2006.
- [35] O. Coussy and P. Monteiro. Unsaturated poroelasticity and confined crystallization. *Cement and Concrete Research*, Submitted in 2006.
- [36] L. Cui and J.H. Cahyadi. Permeability and pore structure of OPC cement paste. *Cement and Concrete Research*, 31:277–282, 2001.
- [37] C. Le Sage de Fontenay and E-J. Sellevold. *Ice formation in hardened cement paste - I Mature Saturated Pastes*, pages 425–438. ASTM, 1980.
- [38] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, Paris, 2002.
- [39] G. de Schutter and L. Taerwe. Specific head and thermal diffusivity of hardening concrete. *Magazine of Concrete Research*, 47(172):203–207, 1995.
- [40] C. Derache, P. Guiraud, M. Plumet, P. Rougeau, B. Thomas, M. Vallès, and A. Vichot. *Bétons et Ouvrages d'Art : La durabilité des bétons*. Collections Technique CIMbéton, Novembre 2004.

- [41] N. Djaballah-Masmoundi. *Modélisation et expérimentation de la perméabilité et des mécanismes de transfert dans les milieux poreux au cours du gel*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Paris, France, 1998.
- [42] L. Dormieux and E. Bourgeois. *Introduction à la micromécanique des milieux poreux*. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2003.
- [43] F.A.L. Dullien. *Porous Media - Fluid Transport and Pore Structure - Second Edition*. Academic Press, 1992.
- [44] A.S. El-Dieb and R.D. Hooston. Evaluation of the katz-thompson model for estimating the water permeability of cement based materials from mercury intrusion porosimetry data. *Cement and Concrete Research*, 24(3):443–455, 1994.
- [45] W.J. Ellison, K. Lamkaouchi, and J.M. Moreau. Water: a dielectric reference. *Journal of Molecular Liquids*, 68:171–279, 1996.
- [46] A. Fabbri. Détermination expérimentale de la saturation en eau liquide dans un matériau poreux gelé. Mémoire de dea, ENS Cachan, UMLV, LMSGC, 2003.
- [47] A. Fabbri, T. Fen-Chong, and O. Coussy. Dielectric capacity, liquid water content, and pore structure of thawing-freezing materials. *Cold Region Science and Technology*, 44:52–66, 2006.
- [48] G. Fagerlund. Degré critique de saturation. un outil pour l'estimation de la résistance au gel des matériaux de construction. *Matériaux et constructions*, 4:271–285, 1971.
- [49] G. Fagerlund. Determination of pore-size distribution from freezing-point depression. *Materials and Structures*, 6:215–225, 1973.
- [50] G. Fagerlund. The significance of critical degrees of saturation at freezing of porous and brittle materials. *Durability of Concrete*, SP 47-2:13–65, 1975.
- [51] T. Fen-Chong, A. Fabbri, J-P. Guilbaud, and O. Coussy. Determination of liquid water content and dielectric constant in porous media by the capacitive method. *Comptes Rendus Mécanique*, 332:639–645, 2004.
- [52] Feynman. *Les cours de physique de Feynman - Electromagnétisme I*. Dunod, 1999.
- [53] S.J. Ford, J.H. Hwang, R.A. Olson, G.M. Moss, and T.O. Masson. Dielectric amplification in cement pastes. *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 5:41–48, 1997.
- [54] R. Gagne, M. Pigeon, and P.C. Aitcin. Durabilité au gel des bétons de hautes performances mécaniques. *Material and structure*, 23:103–109, 1990.
- [55] C. Gallé. Effect of drying on cement based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. *Cement and Concrete Research*, 31, 2001.
- [56] C.M.K. Gardner, T.J. Dean, and J.D. Cooper. Soil water content measurement with a high-frequency capacitance sensor. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 71:395–403, 1998.
- [57] J. C. Gaudu, J. M. Mathieu, J. C. Fumanal, L. Bruckler, A. Chanzy, P. Bertuzzi, P. Stengel, and R. Guennelon. Mesure de l'humidité des sols par une méthode capacitive : analyse des facteurs influençant la mesure. *Agronomie*, 13:57–73, 1993.
- [58] H-H. Girault. *Electrochimie physique et analytique*. Presse polytechnique et universitaire romandes, 2001.
- [59] C. Girodet. *Endommagement des mortiers sous sollicitations thermo-mécaniques*. PhD thesis, INSA Lyon, 1996.
- [60] C. Girodet, M. Chabannet, J-L. Bosc, and J. Pera. Influence of sand on the freeze-thaw resis-

- tance of the mortar phase of concrete. In M.J. Setzer and R. Auberg, editors, *Proceedings of the International RILEM Workshop n°34: Frost Resistance of Concrete*, pages 53–60. E & FN SPON, 1997.
- [61] C. Girodet, M. Chabannet, J-L. Bosc, and J. Pera. Influence of the type of cement on the freeze-thaw resistance of the mortar phase of concrete. In M.J. Setzer and R. Auberg, editors, *Proceedings of the International RILEM Workshop n°34: Frost Resistance of Concrete*, pages 31–40. E & FN SPON, 1997.
 - [62] S.A. Grant. Physical and chemical factors affecting contaminant hydrology in cold environment. Technical Report ERDC/CRREL TR-00-21, US Army Corps of Engineers, December 2000.
 - [63] J-P. Guilbaud and A. Raoof. Appareil micro-gravimétrique de sorption d'eau en continu sous vide d'air. *Comptes rendus des journées de la science de l'ingénieur*, 2:409–414, 1994.
 - [64] J. Hagymassy, S. Brunauer, and R.S. Mikhail. Pore structure analysis by water vapour adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29:381–390, 1968.
 - [65] Y. Hama, E. Kamada, and C.G. Han. An experimental study on frost resistance of concrete considering drying effects. In M.J. Setzer and R. Auberg, editors, *Proceedings of the International RILEM Workshop n°34: Frost Resistance of Concrete*, pages 195–201. E & FN SPON, 1997.
 - [66] K.R. Harris and L.A. Woolf. Temperature and volume dependence of the viscosity of water and heavy water at low temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49(4):1064–1069, 2004.
 - [67] Z. Hashin and S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11:127–140, 1963.
 - [68] N. Hearn and C.T. Morley. Self-sealing property of concrete - experimental evidence. *Material and structure - Matériaux et constructions*, 30:404–411, 1997.
 - [69] E. Hervé. Thermal and thermoelastic behaviour of multiply coated inclusion-reinforced composites. *International Journal of Solids and Structures*, 39:1041–1058, 2002.
 - [70] R.D. Hooton and A. Boyd. Effect of finishing, forming and curing on de-icer salt scaling resistance of concrete. In M.J. Setzer and R. Auberg, editors, *Proceedings of the International RILEM Workshop n°34: Frost Resistance of Concrete*, pages 174–183. E & FN SPON, 1997.
 - [71] K.C. Hover and R.J. Phares. Impact of concrete placing method on air content, air-void system parameters, and freeze-thaw durability. *Transportation Research Record*, 1532:1–8, 1996.
 - [72] Standardiseringskommissionen i Sverige, editor. *SS 13 72 44, 3rd edition, Procedure A*. 1998.
 - [73] S. Jacobsen, E. Sellevold, and D.H. Saether. Frost testing of high strength concrete : frost-salt scaling at different cooling rates. *Materials and structures*, 30:33–42, 1997.
 - [74] U. Kaatze. The dielectric properties of water in its different states of interaction. *Journal of Solution Chemistry*, 26(11):1049–1112, 1997.
 - [75] A.J. Katz and A.H. Thompson. Quantitative prediction of permeability in porous rock. *Physical Review B*, 34(11):8179–8181, 1986.
 - [76] A.J. Katz and A.H. Thompson. Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurement. *Journal of Geophysical Research*, 92(B1):599–607, 1987.
 - [77] J. Kaufmann. *Experimental identification of damage mechanisms in cementitious porous materials on phase transition of pore solution under frost deicing salt attack*. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Ecublens, CH-1015 Lausanne, 1999.
 - [78] K.-H. Kim, S.-E. Jeon, J.-K. Kim, and S. Yang. An experimental study on thermal conductivity

of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33:363–371, 2003.

- [79] D. Kondepudi and I. Prigogine. *Modern Thermodynamics : From the Heat Engines to Dissipative Structures*. John Wiley & Sons, 1998.
- [80] E. Kroener. Bounds for effective elastic moduli of disordered materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 25, 1977.
- [81] LCPC. Recommandations pour la durabilité des bétons durcis soumis au gel. Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées", Décembre 2003.
- [82] D. R. Lide, editor. *Handbook of Chemistry and Physics 2001-2002*. CRC Press, 82nd edition, 2001.
- [83] A.S. Lileev, Z.A. Filimonova, and A.K. Lyashchenko. Dielectric permittivity and relaxation in aqueous solutions of alkali metal sulfates and nitrates in temperature range 288-313 K. *Journal of molecular liquids*, 103:299–308, 2003.
- [84] S. Lindmark. *Mechanisms of salt frost scaling of portland cement-bound materials: studies and hypothesis*. PhD thesis, Suede, 1997.
- [85] G. Litvan. Phase transition of adsorbates - part iv : Mechanism of frost action in hardened cement paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 55:38–42, 1972.
- [86] G. Litvan. Phase transition of adsorbates - part vi : Effect of deicing agents on the freezing of cement paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 58:26–30, 1975.
- [87] G. Litvan. A study of the changes in weight, length and interplanar spacing induced by drying and rewetting synthetic csh. *Cement and Concrete Research*, 6:357–366, 1976.
- [88] L. Lliboutry. *Traité de Gaciologie*. Masson, Paris, 1965.
- [89] M. Mainguy. *Modèles de diffusion non-linéaires en milieux poreux. Application à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires*. PhD thesis, ENPC, Paris, 1999.
- [90] J. Marchand. *Contribution à l'étude de la détérioration par écaillage du béton*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1993.
- [91] J. Marchand and M. Pigeon. *Résistance du béton à l'écaillage dû au gel en présence de sels fondants - Une revue des récents développements dans le domaine*. RILEM, 1996.
- [92] L. Mercury, M. Azaroual, H. Zeyen, and Y. Tardy. Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(10):1769–1785, 2003.
- [93] L. Mercury and Y. Tardy. Caractéristiques physicochimiques de l'eau capillaire et des gouttelettes de brouillard. *Comptes Rendus de Acad. Sci. Paris, Science de la terre et des planètes*, 325:947–954, 1997.
- [94] L. Mercury, P. Vieillard, and Y. Tardy. Thermodynamics of ice polymorphs and ice-like water in hydrates and hydroxydes. *Applied Geochemistry*, 2001.
- [95] V-L. Mironov, V-H. Kaupp, S-A. Komarov, and V-N. Kleshchenko. Frozen soil dielectric model using unfrozen water spectroscopic parameters. In *Dig Int Geosci Remote Sens Symp (IGRASS)*, pages 4172–4174, 2003.
- [96] A. Müller, C. Fuhr, and D. Knöfel. Frost resistance of cement mortars with different lime contents. *Cement and Concrete Research*, 25(4):809–818, 1995.
- [97] S.V. Nghiem, R. Kwok, J.A. Kong, R.T. Shin, S.A. Arcone, and A.J. Gow. An electrodynamic model with distributed properties for effective permittivities of sea ice. *Radio Science*, 31:297–

311, 1996.

- [98] K. Nörtemann, J. Hilland, and U. Kaatze. Dielectric properties of aqueous solutions at microwave frequencies. *Journal Phys. Chem. A*, 101:6864–6869, 1997.
- [99] K. O’Neill and R.D. Miller. Exploration of a rigid ice model of frost heave. *Water Resources Research*, 21:281–296, 1985.
- [100] S.V. Patankar. *Numerical Heat Transfert and Fluid Flow*. Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- [101] L. Pauchard. *Rupture et fusion d’un cristal bidimensionnel*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie. Paris VI, Paris, France, 2002.
- [102] J.-P. Pelle. *Cours de Mecanique des Milieux Continus de l’ENS Cachan*. Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2000.
- [103] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth. *Physics of Ice*. Oxford University Press, 1999.
- [104] M. Pigeon. *Microstructure et résistance au gel des ciments et bétons*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, France, 1984.
- [105] M. Pigeon, M. Azzabi, and R. Pleau. Can microfibers prevent frost damage ? *Cement and Concrete Research*, 26(8):1163–1170, 1996.
- [106] M. Pigeon, C. Talbot, J. Marchand, and H. Hornain. Surface microstructure and scaling resistance of concrete. *Cement and Concrete Research*, 26(10):1555–1566, 1996.
- [107] T.C. Powers. The air requirement of frost-resistant concrete. *Highway Research Board*, 29:184–211, 1949.
- [108] T.C. Powers and R.A. Helmuth. Theory of volume changes in hardened portland-cement paste during freezing. *Highway Research Board*, 32:285–297, 1953.
- [109] E.M. Purcell, C. Guthmann, and P. Lallemand. *Cours de Physique de Berkeley: Électricité et Magnétisme*. Dunod, 1998.
- [110] A. Raoof. *Adsorption distribution et dynamique de l’eau dans les milieux poreux*. Laboratoire central des ponts et chaussées, 1998.
- [111] M. Regourd. *L’Seau*. Presses ENPC, Paris, 1982.
- [112] A. Rösli and A. Harnik. *Improving the durability of concrete to freezing and deicing salts*, pages 458–473. ASTM, 1980.
- [113] G.W. Scherer. Theory of drying. *Journal of American Ceramic Society*, 73:3–14, 1990.
- [114] G.W. Scherer. Freezing gels. *Journal of Non Crystalline Solids*, 155:1–25, 1993.
- [115] E.J. Sellevold and D.H. Bager. Low temperature calorimetry as a pore structure probe. *7TH International Congress on the Chemistry of Cement - Paris*, 4:394–399, 1980.
- [116] E.J. Sellevold and T. Farstad. Frost/salt-testing of concrete: Effect of test parameters and concrete moisture history. *Nordic Concrete Research*, 10, 1991.
- [117] E.J. Sellevold, S. Jacobsen, and J. Bakke. High-strength concrete without air entrainment : Effect of rapid temperature cycling above and below 0°C. *Freeze-Thaw Durability Concrete*, 1997.
- [118] M.J. Setzer. *On the abnormal freezing of pore water and testing on freeze-thaw and deicing salt resistance*, pages 1–20. CRIB, 1993.
- [119] M.J. Setzer. *concrete under severe conditions: environment and loading*. Heidelberg, 1995.
- [120] M.J. Setzer, G. Fagerlung, and D.J. Jansen. Cdf test - test method for the freeze-thaw resistance

- of concrete - tests with sodium chloride solution (cdf). In M.J. Setzer and R. Auberg, editors, *Proceedings of the International RILEM Workshop n°34: Frost Resistance of Concrete*, page 341. E & FN SPON, 1997.
- [121] R.J. Speedy. Thermodynamic properties of supercooled water at 1 atm. *Journal of Physical Chemistry*, 91:3354–3358, 1987.
- [122] H.E. Stanley. *Mysteries of water in Hydratation process in biology*. 1999.
- [123] J. Stark and H.M. Ludwig. *Freeze-Thaw resistance and deicing salt resistance of concrete made with of different C₃A contents*, pages 93–108. 1993.
- [124] Y. Tardy, L. Mercury, C. Roquin, and P. Vieillard. Le concept d'eau ice-like: Hydratation-déshydratation des sels, hydroxydes, zéolites, ariles et matières organiques vivantes ou inertes. *Géochimie/Geochemistry*, 329:377–388, 1999.
- [125] H.F.W. Taylor. *Cement Chemistry - 2nd Edition*. Thomas Telford Publishing, 1997.
- [126] J. Teixeira. L'étrange comportement de l'eau ultra-froide. *Pour la science*, 285, Juillet 2001.
- [127] P.J. Tikalsky, D. Roy, B. Scheetz, and T. Krize. Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 32:1239–1246, 2002.
- [128] G. C. Topp, J. L. Davis, and A. P. Annan. Electromagnetic determination of soil water content: measurements in coaxial transmission lines. *Water Resources Research*, 16(3):574–582, 1980.
- [129] N. L. Tran and A. Dupas. Méthodes diélectriques de mesure de la teneur en eau dans les matériaux de génie civil. In G. Raimbault, editor, *Journées de Physique, Les Arcs, 14 - 17 déc 1987*, volume 2 (L'eau dans les matériaux) of *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts & Chaussées*, pages 157–164, December 1988.
- [130] P.J. Tumidajski and B. Lin. On the validity of the katz-thompson equation for permeabilities in concrete. *Cement and Concrete Research*, 28(5):643–647, 1998.
- [131] F.-J. Ulm, P. Acker, and M. Lévy. The "chunnel" fire. ii: Analysis of concrete damage. *Journal of Engineering Mechanics*, pages 283–289, march 1999.
- [132] F.-J. Ulm, G. Constantinides, and F.H. Heukamp. Is concrete a poromechanics material ? - a multiscale investigation of poroelastic properties. *Material and structures/ Concrete Science Engineering*, 37:43–58, 2004.
- [133] P. Utgenannt and P-E. Peterson. Influence of preconditionning on scaling resistance for different type of test surfaces. In M.J. Setzer and R. Auberg, editors, *Proceedings of the International RILEM Workshop n°34: Frost Resistance of Concrete*, pages 31–40. E & FN SPON, 1997.
- [134] J.J. Valenza and G.W. Scherer. Mechanisms of salt scaling. *Materials and Structures*, 38:479–488, 2005.
- [135] J.J. Valenza II. *Mechanism for Salt Scaling*. PhD thesis, Princeton University, NY, USA, 2005.
- [136] M.T. Van Genuchten. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(5):892–898, 1980.
- [137] G.J. Verberk and P. Klieger. Studies of salt scaling of concrete. *Highway research board bulletin n°100*, 1957.
- [138] Y.C. Yen, K.C. Cheng, and S. Fukusako. Review of intrinsic thermophysical properties of snow, ice, sea ice and frost. In J.P. Zarling and S.L. Faussett, editors, *Proceedings 3rd International Symposium on Cold Regions Heat Transfert*, pages 187–217, University of Alaska, Fairbanks, June 1991.
- [139] T. Zakri, J-P. Laurent, and M. Vauclin. Theoretical evidence for lichtenecker's mixture formulae

based on the effective medium theory. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31:1589–1594, 1998.

- [140] M.S. Zaman, P. Ridgway, and A.G.B. Ritchie. Prediction of deterioration of concrete due to freezing and thawing and due to deicing use. *ACI Journal Technical Paper*, pages 56–58, 1982.
- [141] L. Zhang, J. Shi, Z. Zhang, and K. Zhao. The estimation of dielectric constant of frozen soil-water mixture at microwave bands. In *Dig. Int. Geosci. Remote Sens. Symp. (IGRASS)*, pages 2903–2905, 2003.
- [142] B. Zuber. *Vers une modélisation du comportement des matériaux cimentaires exposés au gel*. PhD thesis, Université laval, Quebec, Canada, 2002.
- [143] B. Zuber and J. Marchand. Modeling the deterioration of hydrated cement systems exposed to frost action - part 1 : description of the mathematical model. *Cement and Concrete Research*, 30, 2000.
- [144] B. Zuber and J. Marchand. Predicting the volume instability of hydrated cement systems upon freezing using poro-mechanics and local phase equilibria. *Concrete Science Engineering*, 37(268):257–270, 2004.

Annexes

Annexe A

Mise au point d'un banc d'essai d'écaillage

But de l'essai : mettre au point un essai à vocation pédagogique permettant de comparer qualitativement la résistance à l'écaillage des différents échantillons testés.

A.1 Revue des méthodes de mesures expérimentales utilisées

Afin de caractériser et de comparer les différentes méthodes de mesures expérimentales, nous avons retenus les paramètres suivants :

- le type d'échantillon;
- la cure imposée aux échantillons avant le tests;
- le conditionnement des échantillons;
- la face testée;
- la cinétique de descente et remontée en température;
- et les tests et vérifications et mesures effectués.

A.1.1 La norme française : XP-P-18-420

La norme française, publiée par Afnor [3] permet de caractériser la résistance à l'écaillage par pesée de masse d'écaillage de pavés dont une face est en contact avec une solution saline (NaCl à 3% en masse). La cure est composée de 3 parties. Une période de 13 jours dans une ambiance humide ($HR > 95\%$). Puis de 13 jours de séchage (à $HR \approx 65\%$ à 20°C). Enfin de deux jours de resaturation par application d'une couche d'eau de 3 mm d'épaisseur sur la surface destinée à être testée. Elle impose de contrôler assez finement l'humidité relative de l'air pendant la cure et pendant l'essai (erreur de 5% tolérée), la cinétique de montée et descente en température ainsi que le volume de solution en contact avec la face testée. Une isolation hydrique et thermique est appliquée à toutes les faces exceptée celle testée. Cependant, la dispersion des résultats sur des échantillons d'une même gachée reste assez grande. Un minimum de 5 échantillons par formulation est donc recommandée.

A.1.2 La norme américaine : ASTM C 672

La norme américaine [22] permet de caractériser la résistance à l'écaillage de cubes en béton

($15 \times 15 \times 15 \text{ cm}^3$) en contact avec une épaisseur de 6mm de solution de CaCl_2 (40g pour 100mL d'eau) par une estimation visuelle de la dégradation du matériau. Ainsi, une note, allant de 0 (très bonne résistance) à 5 (écaillage très sévère) est attribuée à l'échantillon tous les 5 cycles pour un total de 50 cycles. La cure est, à quelques détails près, identique à celle de la norme Française. L'humidité relative est imposée à $\pm 5\%$ près durant la cure et l'essai. Les températures maximales et minimales sont fixées à $\pm 2^\circ\text{C}$ près, mais aucune rampe de température n'est donnée. Bien que l'essai ne donne pas une reproductibilité excellente, seulement deux échantillons par test sont conseillés. Il est cependant important de noter que la plupart des utilisateurs de cette norme effectuent également une pesée de la masse d'écaillage formée.

A.1.3 La norme suédoise : SS 13 72 44, the boras method

Cet essai [72] peut se faire en utilisant comme liquide en contact avec la surface testée (de 3mm d'épaisseur) soit une solution de sel (3% NaCl) (Procédure A), soit de l'eau pure (procédure B). Dans tous les cas, les tests sont faits sur des cubes de $15 \times 15 \times 15 \text{ cm}^3$. Une isolation thermique et un dispositif d'étanchéité sont appliqués à toutes les faces exceptée celle testée. La cure est composée d'une immersion dans de l'eau à 20°C pendant 7 jours. Puis d'un séchage à HR $\approx 60\%$ ($\pm 20\%$) pendant 21 jours. Suite à quoi une épaisseur de 50 mm au niveau de la surface à tester est sciée, puis 7 jours à 20°C et HR $\approx 60\%$ ($\pm 2\%$) sont imposés. Enfin, une resaturation de 27 heures, par application de 3 mm d'eau du robinet sur la surface testée, est effectuée. L'étude de la dégradation est faite par pesée d'écaillage séchée à 105°C tous les 7 cycles pour un total de 56 cycles. L'humidité relative ainsi que les rampes de température sont imposés. Tout comme pour les autres essais d'écaillage, la dispersion des résultats est assez importante, c'est pourquoi 4 échantillons par tests sont conseillés.

A.1.4 L'essai CDF

L'essai CDF [120] a été réalisé par Setzer et al. dans le cadre du projet TC 117-FC de la RILEM. Il permet de caractériser la résistance de cube 15 cm de côté séparés en deux parties égales par une plaque de teflon introduite lors du coulage. Après démoulage, les échantillons sont immergés dans de l'eau pendant 6 jours à 20°C . Un séchage de 21 jours dans une ambiance HR $\approx 65\%$ suivi d'une isolation hydrique de toutes les faces sauf celle destinée à être testée (celle ayant été en contact avec le teflon) doit être réalisé. L'isolation thermique est réalisée par

le biais d'une épaisseur d'air entre l'échantillon et la boîte dans laquelle il est enfermé. Enfin, une resaturation de la surface à tester, par succion capillaire, est effectuée pendant 7 jours. Lors du test, la surface est immergée dans une solution de sel (3% NaCl) dont la température est contrôlée par un bain thermostaté. L'ensemble est placé dans une enceinte fermée afin d'éviter tout risque d'évaporation et de désaturation (une variante est l'essai CD, pour lequel la solution de test est de l'eau pure). Un bain ultrasonique est utilisé afin de récupérer les écailles. Ces dernières sont ensuite séchées à 105°C, refroidies à 20°C puis pesées. La rampe de température à appliquer lors du test est fixée. Une étude de la succion d'eau au cours de l'essai est également utilisée comme témoin de la dégradation due au gel. Bien que cet essai donne des résultats un peu moins dispersif que les précédents, un minimum de 5 échantillons par tests est conseillé. .

A.1.5 Les autres essais

Les essais normalisés sont abondamment critiqués. En effet, en plus de la dispersion des résultats qu'ils fournissent, ils sont souvent qualifiés de non apte à reproduire l'attaque du gel en milieu naturel et à garantir la tenue à l'écaillage d'un type de formulation. C'est pourquoi de nombreux chercheurs ont préféré élaborer leurs propres protocoles expérimentaux. C'est ainsi que [119] préconise des tests pour lesquels la quantité d'eau gelable du matériau, l'humidité relative du banc d'écaillage et la température des cycles soit contrôlés précisément. [2] quant à lui, préconise des tests de gel/dégel dans lesquels le dégel serait partiel et assuré par des lampes rayonnant sur la surface exposée au gel, afin de mieux représenter l'effet du gel-dégel de surface. En effet, bien que la température extérieure soit inférieure à 0°C, le rayonnement solaire aurait tendance à faire fondre la glace en surface du matériau. Ainsi, alors que la surface serait soumise un grand nombre de cycles de gel-dégel (due à l'alternance jour/nuit par exemple), le cœur du matériau resterait dans un état gelé. En plus des dégradations de surfaces liées aux cycles répétés viendrait alors s'ajouter des contraintes dues aux changements alternés du front de gel.

A.1.6 Conclusion

Conformément aux recommandations relatifs aux différents essais cités dans ce paragraphe, nous pouvons dégager les points fondamentaux suivants.

- **la cure imposée aux échantillons avant le tests** : La plupart des essais (cf. §§A.1.1,

A.1.2, A.1.3 et A.1.4) recommandent, en plus d'une période dans une ambiance humide, un séchage suivi d'une resaturation. Cette démarche peut, en effet, paraître surprenante. Pourquoi sécher des échantillons si c'est pour les resaturer ensuite ? En fait, deux raisons peuvent expliquer une telle procédure. Tout d'abord, il est admis qu'une période de séchage avant le gel, en fragilisant la surface, réduit la résistance à l'écaillage [70], [133], [65]. Ce phénomène étant fréquent en milieu naturel, il semble alors logique de tenter de le reproduire. La deuxième raison est plus pratique que physique. En effet, pour pouvoir coller le dispositif d'étanchéité sur l'échantillon, il faut que ce dernier soit sec.

Cependant, le phénomène de séchage pouvant difficilement être contrôlé, il se pourrait qu'il soit, en partie, responsable de la dispersion des résultats obtenus. L'essai réalisé tendant, à mon sens, plus à faire des études comparatives qu'à simuler les conditions naturelles du gel, nous supprimerons préférentiellement cette étape.

- **Le conditionnement des échantillons :** La majorité des tests (cf. §§A.1.1, A.1.2, A.1.3) recommandent un dispositif d'étanchéité et une isolation thermique de l'échantillon. Le but de l'étanchéité est d'éviter une désaturation du matériau, ce qui aurait pour conséquence de stopper le phénomène d'écaillage [84]. L'isolation thermique permet, quant à elle, d'éviter au maximum un phénomène de microfissuration interne en protégeant du froid le corps du matériau. Ces deux protections semblent nécessaires à tout essai visant à analyser le phénomène d'écaillage seul.
- **La face testée :** Seuls la norme Suédoise (§A.1.3) et l'essai CDF (§A.1.4) imposent une surface à tester particulière. Le premier suggère de scier les 50 premiers millimètres de l'échantillon. La raison de cette action est de diminuer, comme le fait remarquer Utgenannt [133], les risques de dispersions des résultats dus aux phénomènes de carbonatation (cf. §1.1.3) et de séchage. Cependant, nous pouvons questionner sur le bien fondé d'une telle opération, étant donné que les surfaces qui seront soumises à l'écaillage en milieu naturel seront forcément carbonatées et sujettes au séchage.

L'essai CDF propose d'étudier des surfaces ayant été en contact avec du Teflon. Le but est de limiter les hétérogénéités entre les surfaces des différents échantillons testés. Sachant que l'écaillage dépend en grande partie de la surface sur laquelle il intervient, cette opération semble tout à fait justifiée.

- **La cinétique de descente et remontée en température :** Les tests d'écaillage étudiés im-

posent en majorité un cycle d'écaillage assez précis (cf. §A.1.1, A.1.3, A.1.4). Cependant, comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, l'influence de la cinétique du cycle ne semble pas avoir une importance majeure. Nous pouvons alors nous questionner sur l'intérêt de mettre au point un dispositif de régulation en température onéreux. Nous opterons alors, comme c'est le cas dans la norme Américaine (§A.1.2), pour l'imposition des valeurs minimales et maximales ainsi que leur durée d'application, sans, pour autant, fixer les cinétiques de montée et descente en température.

- **Les tests et mesures effectués :** La récolte et la pesée de la masse d'écaille sèche semble être un bon indicateur, universellement reconnu, de la dégradation des matériaux cimentaires. Cependant, il serait également souhaitable de pouvoir suivre l'évolution du module d'Young du matériau afin d'avoir accès à l'état de microfissuration interne. Les profondeurs maximale et moyenne d'écaille seraient également intéressante à étudier au vu du modèle de poromécanique élaboré.

A.2 Mise en place de l'essai d'écaillage

L'essai d'écaillage que nous mettons au point à deux objectifs majeurs :

- Enrichir les données expérimentales existantes sur la résistance à l'écaillage des matériaux cimentaire. Cette étude portera principalement sur l'effet des pathologies propres à la mise en œuvre sur chantier. Soit, les défauts opérateurs tels que le surhuilage et la mauvaise vibration; les influences climatiques telles que la prise à froid et la prise à chaud et enfin les conséquences d'un démoulage tardif ou prématuré seront étudiés.
- Fournir des données expérimentales fiables afin de vérifier les hypothèses émises pour l'élaboration du modèle de poromécanique.

A.2.1 Géométrie du moule et de l'échantillon

Les essais seront réalisés sur des cubes de 15 cm d'arête, à face lisse, conformément à la norme XP-P18-420. La surface destinée à être testée sera coulée en fond de moule sur une feuille de Plexiglas.

Nous étudierons des échantillon de différente hauteur. Cette dernière sera fixée par pesée lors du coulage.

A.2.2 Gâchage des échantillons

- Pesée du moule à vide;
- Coulage en deux couche : mise en place de la première couche suivi d'une vibration à l'aiguille vibrante au centre de l'échantillon. Puis coulage du reste de l'échantillon en maintenant la vibration;
- Pesée du moule plein afin de faire une étude de densité et un calcul de la teneur en air;
- Couverture de l'échantillon coulé par un film plastique;
- quatre échantillon par lot plus 1 cylindre pour la résistance à 28 jours, et un cube (servant à réaliser une perméabilité à l'air, une porosité à l'eau, une porosité au mercure ainsi qu'une mesure de perméabilité locale) seront coulés .

A.2.3 Cure et préparation de l'échantillon

- Démoulage à 24 h;
- Conservation dans une ambiance humide pendant 90 jours, soit par immersion dans de l'eau du robinet soit par conditionnement en sac étanche contenant un mouchoir humide (cf. figure A1) ;
- Collage du dispositif d'étanchéité et prise de la colle pendant 24h. L'échantillon sera conservé dans une ambiance humide;
- Mise en place de l'échantillon ainsi préparé dans la boîte isolante et du joint entre l'échantillon et la boîte (cf. figure A2). 3 mm d'eau du robinet sera alors appliquée ,pendant 24 heures, à la surface destinée à être testée;
- Mise en place de 150 g de la solution de test (i.e. eau du robinet, eau alcaline ou eau saline) sur la face non recouverte par l'isolant.

A.2.4 Cycles de gel/dégel

Les cycles de gel/dégel se feront en déplaçant les échantillons de la chambre maintenue à -20°C vers la chambre maintenue à +20°C, et vice et versa, suivant le protocole suivant :

- Mise de l'échantillon dans la chambre à +20°C (9h30) et relevé de la température des chambres de gel et de dégel;
- Déplacement des échantillons vers la chambre de gel à -20°C (18h30) et relevé de la tem-

pérature des chambres de gel et de dégel. Soit une période de dégel de 9 h pour une période de gel de 15 h.

- Le Week-End, les cycles de gel-dégel ne pouvant pas être réalisés, les échantillons seront stockés dans la chambre à +20°C.

Pour éviter un choc thermique trop important et/ou une cinétique de montée et de descente en température trop différente entre les échantillons, il faudra veiller à avoir une couche d'eau d'épaisseur constante tout au cours de l'essai et entre les différents échantillon testés. Afin de s'en assurer, le volume de solution appliqué sur la face testée sera protégé de l'évaporation par un film plastique et l'épaisseur d'eau sera contrôlée tous les 5 cycles.

A.2.5 Récolte des écailles

La récolte des écailles se fera conformément à la norme française XP-P48-420. Les écailles seront ensuite pesées puis mise, pendant une semaine, dans une étuve à 60°C avant d'être pesées une seconde fois.



Figure A1 : Photographie des deux mode de conservation en ambiance humide utilisés

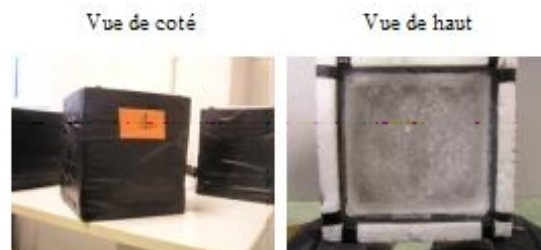


Figure A.1.

Annexe B

La nucléation de la glace

L'enthalpie libre d'un embryon de nucléation dans de l'eau en surfusion s'exprime comme la somme de l'énergie libérée par le changement de phase ($\Delta g_p V = L \ln \frac{T}{T_0} V$ avec $\Delta C_p = 0$) et de l'énergie nécessaire pour créer l'interface eau/glace ($\gamma_{gl} S$). Soit :

$$\Delta G_{embryon} = \Delta g_p V + \gamma_{gl} S \quad (\text{B.1a})$$

$$\text{avec } V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \text{et} \quad S = 4 \pi R^2 \quad (\text{B.1b})$$

$$\Rightarrow \Delta G_{embryon} = \frac{4}{3} \Delta g_p \pi R^3 + 4 \pi R^2 \gamma_{gl} S \quad (\text{B.1c})$$

Le cristal de glace ne pourra se développer que si l'énergie libérée par la formation de glace compense au moins celle nécessaire pour former l'interface. Définissons alors le rayon critique (R_{cr}), à partir duquel, toute augmentation de taille du cristal s'accompagne d'une réduction d'enthalpie libre du système eau/glace. Ce rayon sera tel que :

$$\left. \frac{\partial(\Delta G_{embryon})}{\partial R} \right|_{R=R_{cr}} = 0 \quad (\text{B.2a})$$

$$\Rightarrow R_{cr}(T) = \frac{2 \gamma_{gl}}{\Delta g_p(T)} \quad (\text{B.2b})$$

$$\& \quad \Delta G_{cr} = \frac{16 \pi}{3} \frac{\gamma_{gl}^3}{\Delta g_p^2} \quad (\text{B.2c})$$

Avec ΔG_{cr} l'enthalpie libre de création d'un germe de rayon égal au rayon critique. De plus l'énergie libérée par la formation de la glace à partir d'eau en surfusion peut s'écrire $\Delta g_p = L \Delta T / T_0$ [24], avec L la chaleur latente de solidification à 0°C et $\Delta T = T - T_0$ le degré de surfusion. ΔG_{cr} peut par conséquent s'exprimer comme :

$$\Delta G_{cr} \approx \frac{16 \pi}{3} \frac{\gamma_{gl}^3 T_0^2}{L^2 \Delta T^2} \quad (\text{B.3})$$

Remarque : Pour $T = T_0$, $\Delta g_p = 0$ et l'équation B.2b donne $R_{cr} \rightarrow \infty$. Par conséquent, nous pouvons dire que la cristallisation ne peut se produire à la température de fusion T_0 . Pour que processus soit amorcé, il faut que la température soit inférieure à T_0 . Plus elle sera basse, plus Δg_p sera important et plus l'amorçage du changement de phase sera favorisé.

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré qu'un germe isolé. En réalité, il s'en forme simultanément une multitude. Il a été démontré que le taux de germe critiques crée par unité de volume

(I) suit une distribution de Boltzmann [Beckek and Doring, 1935 cité par [1]]. Soit, en notant Z le nombre de molécules entrant en collision par seconde et par unité de volume et k la constante de Boltzmann :

$$I = Z \exp \left(-\frac{\Delta G_{cr}}{kT} \right) \quad (\text{B.4})$$

Dans le cas du gel, Turnbull et Fisher [1] ont montré que Z dépend d'un processus de diffusion des molécules d'eau. Soit, en notant ΔG_a l'énergie libre d'activation du processus de diffusion, h la constante de Plank et n_0 le nombre de molécules d'eau par unité de volume, Z peut s'exprimer comme :

$$Z = n_0 \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta G_a}{kT} \right) \quad (\text{B.5})$$

En combinant B.4 et B.5 nous obtenons la formule du taux de nucléation homogène par unité de volume :

$$I = n_0 \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta G_a}{kT} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G_{cr}}{kT} \right) \quad (\text{B.6a})$$

Les équations B.6a et B.3 donne alors :

$$I = n_0 \frac{kT}{h} \exp \frac{-1}{kT} \left(\Delta G_a + \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{gl}^3 T_0^2}{L^2 \Delta T^2} \right) \quad (\text{B.6b})$$

La forme exponentielle de l'expression B.6a met en évidence que I reste très faible jusqu'à ce qu'un ΔT critique (ΔT_{cr}) soit atteint. A ce point, une augmentation brutale du taux de nucléation est observée.

Il est admis que la probabilité que le volume d'eau soumis au gel commence un processus de nucléation est fonction du taux de nucléation, du volume et de la durée du gel [19]. Dès lors, nous pouvons supposer qu'il faut une surfusion d'au moins ΔT_{cr} soit atteinte pour que le processus de solidification soit amorcé. Selon une application numérique dans le cas de l'eau pure/ glace Ih à 1 atm, effectuée par N. H. Fletcher [18], un ΔT_{cr} d'environ -40°C est trouvé.

Ce résultats n'est pas en accord avec les observations expérimentales (il n'est pas nécessaire de mettre son réfrigérateur à -40°C pour obtenir des glaçons !!!!). Cependant ce concept est tout de même intéressant car il permet de donner une première explication sur l'abaissement de la température de solidification de l'eau en fonction du rayon de pore dans lequel elle est confinée. En effet, plus le volume poreux connecté sera important, plus, statistiquement, le nombre d'embryons sera important et plus le changement de phase aura tendance à se produire.

Une condition extrême serait un pore non connecté de rayon inférieur au rayon critique. Il y aurait ainsi une impossibilité de création de glace à la température considérée.

Annexe C

Evaluation de la teneur en glace par méthode capacitive

C.1 Etalonnage du dispositif expérimental

C.1.1 Constante diélectrique complexe

Nous utiliserons dans cette étude les notations définies à la partie 5.1.

Lorsque que le diélectrique est soumis à un champ électrique \underline{E} , les molécules polaires (et donc les moments dipolaires) s'orientent dans la même direction (figure 5.1). En notant N le nombre de molécules par unité de volume, le moment dipolaire résultant, appelé vecteur polarisation \underline{P} est de la forme [52] :

$$\underline{P} = N \underline{p} = \varepsilon_0 \underline{E}_1 = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \underline{E} \quad (\text{C.1})$$

A ce stade, définissons le vecteur \underline{D} comme :

$$\underline{D} = \varepsilon_0 (\underline{E} + \underline{E}_1) \quad (\text{C.2})$$

$$\Rightarrow \underline{D} = \varepsilon_0 \underline{E} + \underline{P} = \varepsilon_0 \varepsilon \underline{E} \quad (\text{C.3})$$

De manière générale, il existe un déphasage entre \underline{E} (la sollicitation) et \underline{P} (la réponse). Par conséquent, il existe également un déphasage entre \underline{E} et \underline{D} . En faisant l'hypothèse d'un champs sollicitant sinusoïdal, nous pouvons écrire, en notation complexe, avec $j^2 = -1$, ω : la pulsation ($\omega = 2\pi f$), t le temps et δ le déphasage :

$$\underline{E} = E_0 e^{j\omega t} \quad (\text{C.4a})$$

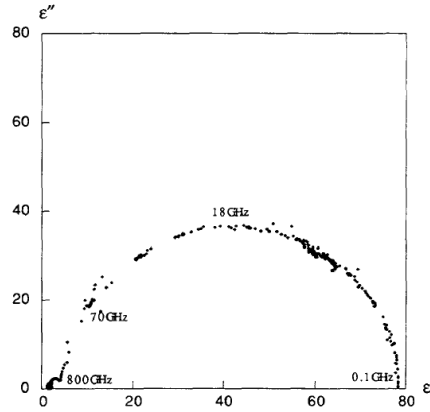
$$\underline{D} = D_0 e^{j(\omega t - \delta)} \quad (\text{C.4b})$$

avec $e^{j\star} = \cos(\star) + j \sin(\star)$. Nous avons ainsi :

$$\frac{E}{D} = \frac{E_0}{D_0} e^{j\delta} = \varepsilon_0 \varepsilon \quad (\text{C.4c})$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \varepsilon' + j \varepsilon'' \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \varepsilon' = \frac{E_0}{\varepsilon_0 D_0} \cos(\delta) \\ \varepsilon'' = \frac{E_0}{\varepsilon_0 D_0} \sin(\delta) \end{cases} \quad (\text{C.4d})$$

ε' est alors la permittivité relative ou constante diélectrique du matériau et ε'' caractérise les pertes diélectriques due aux frottements et à l'agitation des molécules. C'est ainsi que conformément à l'équation C.4d, le diagramme Cole-Cole de l'eau (ε'' en fonction de ε') donne bien un demi cercle (cf. figure C.4d).



Exemple de diagramme Cole-Cole d'un diélectrique soumis à un champ alternatif sinusoïdal. D'après [45].

C.1.2 Zone d'application du facteur de forme

Dans un condensateur plan le champ électrique est uniforme et perpendiculaire aux électrodes. Cependant, la discontinuité présente à la périphérie des électrodes tend à l'incurver [109], [52]. Ce phénomène a pour effet de modifier la valeur de la capacité. Afin de le quantifier, un coefficient F , appelé facteur de correction est usuellement employé :

$$C = F C_0 = F \frac{\varepsilon_0 S}{e} \quad (\text{C.5})$$

Dans le cas d'un condensateur à vide, F est connu et peut être approximé par la relation [109] :

$$F \approx -2,234 \left(\frac{2e}{D} \right)^2 + 1,1848 \left(\frac{2e}{D} \right) + 1,006 \quad (\text{C.6})$$

Dans le cas d'un condensateur partiellement rempli par un diélectrique, il faut tenir compte d'un premier facteur de forme F_1 s'appliquant sur la partie du condensateur qui n'est pas en contact avec le diélectrique (de surface S), et un second F_2 s'appliquant sur la partie du condensateur qui est en contact avec le diélectrique (de surface s). Soit :

$$C_{mesurée} = F_1 C_{bord} + F_2 C_{éch} \quad (\text{C.7})$$

A ce stade, nous ferons les hypothèses suivantes :

○ F_1 ne s'appliquant qu'à la partie "condensateur à vide" de l'ensemble électrode/échantillon, nous poserons $F_1 = F$.

○ F_2 est dû à une discontinuité, provoquée par la présence du diélectrique, au sein du condensateur. L'effet de cette discontinuité est assez délicat à quantifier. Nous pouvons, cependant, dans un premier temps, tester les deux valeurs particulières : $F_2 = 1$ ou $F_2 = F$.

Test des valeurs particulières de F_2 : Nous avons mis au centre du condensateur des diélectriques de diamètre 5 cm, d'épaisseur 3 cm et de constante diélectrique ε accessible⁶¹.

En prenant $F_2 = F$, la capacité supposée de l'ensemble électrode/échantillon est :

$$\begin{aligned} C_{supposée,1} &= F (C_{bord} + C_{éch}) \\ &= F \left(\varepsilon_0 \frac{S}{e} + \varepsilon \varepsilon_0 \frac{s}{e} \right) \end{aligned} \quad (C.8)$$

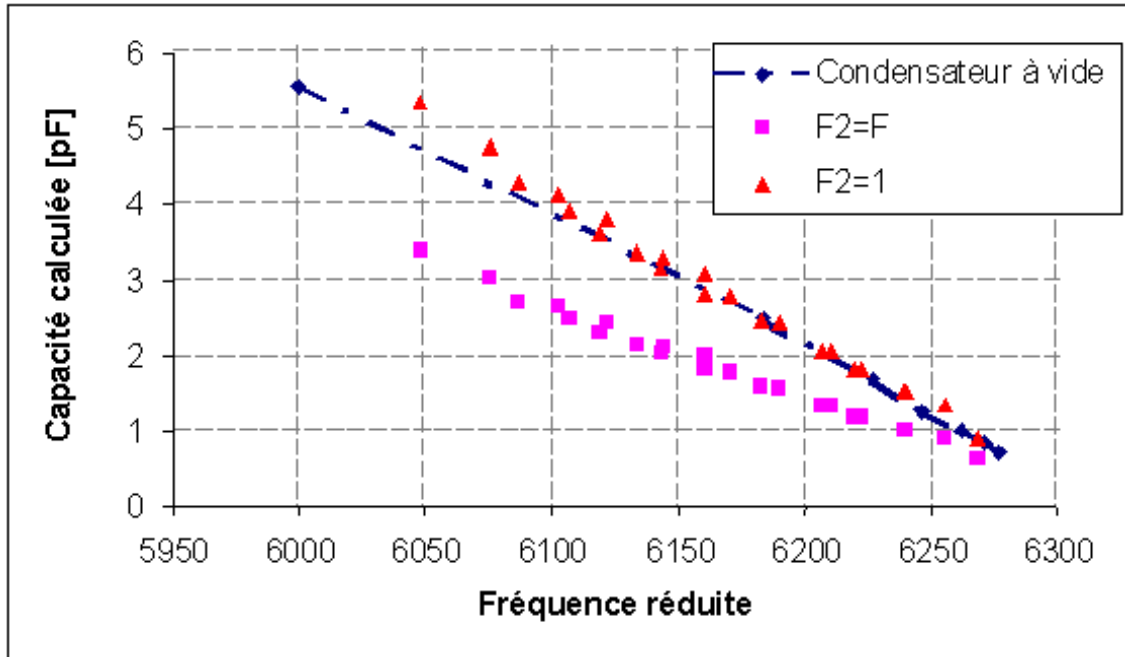
En prenant $F_2 = 1$, la capacité supposée de l'ensemble électrode/échantillon est :

$$\begin{aligned} C_{supposée,2} &= F C_{bord} + C_{éch} \\ &= F \varepsilon_0 \frac{S}{e} + \varepsilon \varepsilon_0 \frac{s}{e} \end{aligned} \quad (C.9)$$

Nous avons ensuite comparé les relations $C_{supposée,1}(f)$ et $C_{supposée,2}(f)$ avec celle mesurée dans le cas où aucun diélectrique n'est présent entre les électrodes⁶² ($C_{vide} = F \varepsilon_0 \frac{S_e}{e}$, S_e étant la surface de l'électrode). La relation entre la capacité de l'ensemble électrode-échantillon et la fréquence de résonance est intrinsèque au dispositif expérimental. Ainsi, si une des deux hypothèses (à savoir $F_2 = 1$ ou $F_2 = F$) est acceptable, elle devrait permettre d'aboutir à la même relation $C(f)$ que celle mesurée pour le condensateur à vide. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure ci-dessous :

⁶¹ Ces diélectriques ont été obtenus en remplissant partiellement ou totalement une pastille de verre de constante diélectrique connue ($\varepsilon_v = 4, 95$) par des fluides de constante diélectrique connue à 20°C (eau $\varepsilon = 80, 2$ et glycerol $\varepsilon = 46, 53$).

⁶² Dans ce cas, les variations de la fréquence de résonance avec la capacité sont obtenues en faisant varier l'espacement entre les deux électrodes.



Relation entre la capacité mesurée et la fréquence réduite dans le cas d'un condensateur à vide dont l'espacement entre les électrodes varie

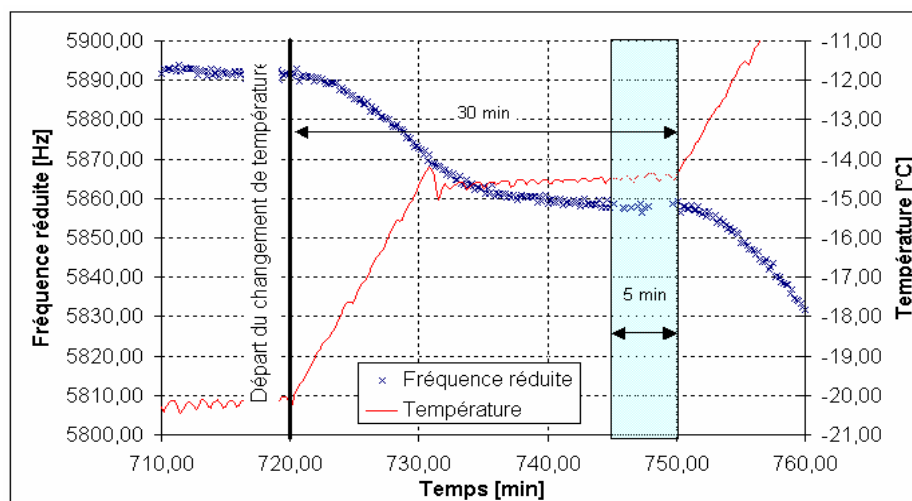
Il semblerait que l'hypothèse $F_2 = 1$ soit acceptable. Nous posons alors :

$$C_{mesurée} = F C_{bord} + C_{éch} \quad (C.10)$$

C.1.3 Définition de la cinétique des cycles de gel/dégel

C.1.3.1 Durée des paliers

La durée des paliers a été fixée de manière à atteindre, pour chaque température imposée, une fréquence constante pendant au moins 5 min. Comme le montre la figure C.1.3.1, un temps minimal de palier de 30 min a été obtenu. Cependant, à -42°C en gel (à cause de la difficulté du cryostat à atteindre cette température) et à 0°C en dégel (en raison de la grande quantité de glace qui dégèle) ce temps de palier n'est pas suffisant. Nous avons par conséquent fixé des durées respectives de 2 et 4 heures pour ces températures particulières.



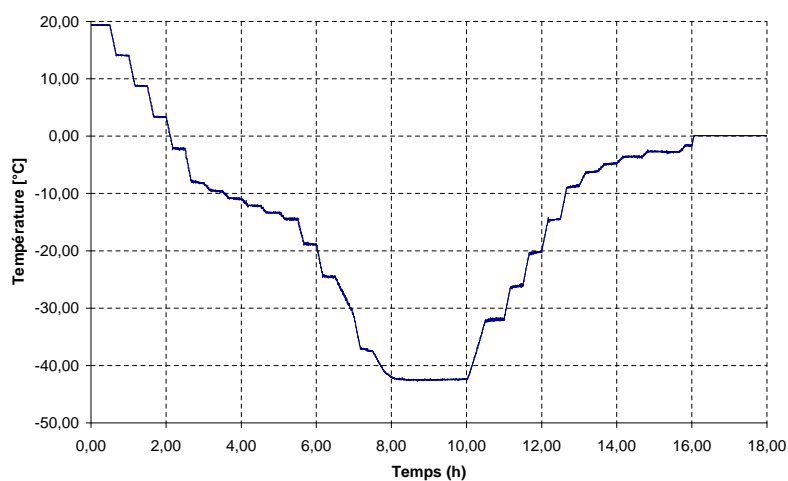
Détermination de la durée des paliers de température

C.1.3.2 Températures

Afin de connaître les températures sur lesquelles il est important de s'arrêter, nous avons effectué une série de tests, en mode manuel, sur des pâtes de ciment. Les températures de palier suivantes ont finalement été choisies :

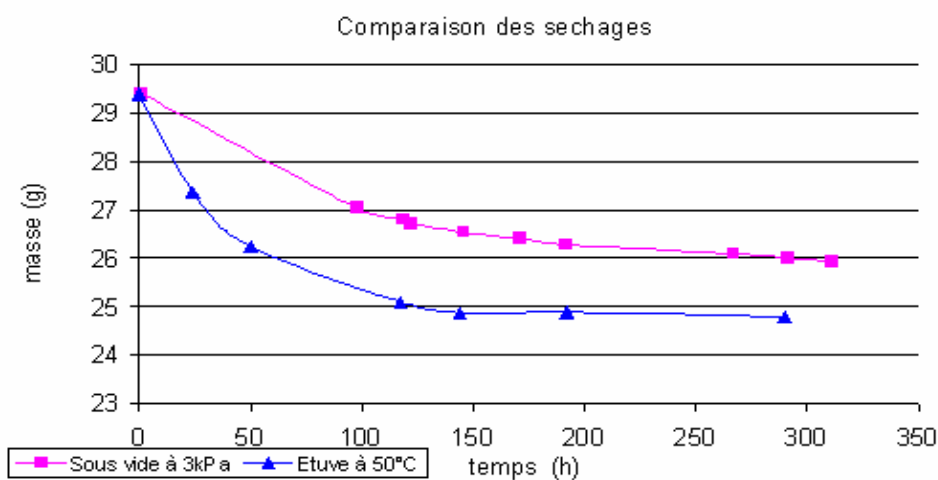
	Température [°C]												
gel	-3	-7	-8	-9	-10	-11	-12	-13	-19	-24	-30	-37	-42
dégel	-42	-32	-26	-20	-15	-9	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0

La cinétique de gel/dégel choisie est reportée ci-dessous :



C.1.4 Choix du mode de séchage

Afin de définir un mode de séchage optimal, nous avons comparé les courbes de séchage sous vide et sous étuvage à 50°C pour une pâte de ciment E/C=0.5.



Comparaison des cinétiques de séchage.

Comme le montre la figure ci-dessus, la pompe ne permettant pas d'obtenir un vide suffisamment poussé pour sécher convenablement le matériau, nous avons opté pour un séchage en étuve à 50°C.

C.2 Protocoles de gâchage

C.2.1 Gâchage des pâtes de ciment

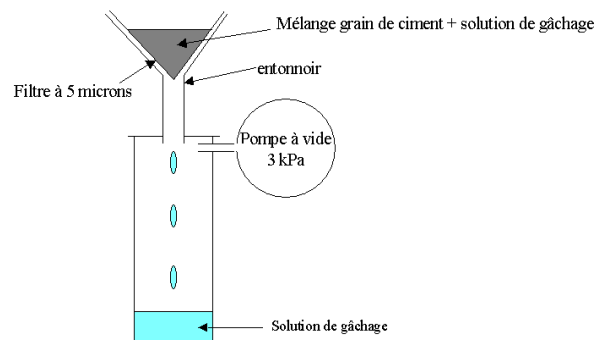
Temps	Action	vitesse du malaxeur
0 s à 10 s	10 secondes de malaxage sans eau	moyenne
10 s à 25 s	mise en place de l'eau	moyenne
25 s à 1 min 40	1 min 15 de malaxage	moyenne
1 min 40 à 2 min 40	1 min de malaxage à la main	arrêt
2 min 40 à 4 min 10	1 min 30 de malaxage	élevée

C.2.2 Préparation de l'eau de gâchage

Gâchage : Mise de 500g \pm 0,01g d'eau pour 50g \pm 0,01g de ciment CEM I 52,5 CP2 dans un bêcher muni d'un agitateur magnétique pendant 48 heures. L'agitateur, en maintenant les grains

en suspension, sert à empêcher la prise du ciment.

Filtration : Au bout de 48 heures les grains de ciments sont séparés de la solution qui les entourent par un dispositif de filtration sous vide. Le principe de ce mode de filtration est schématisé ci-dessous :



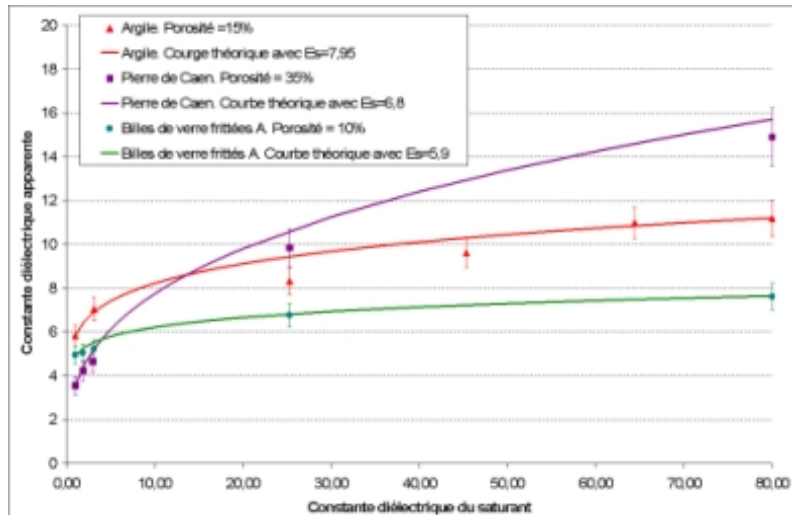
Représentation schématique du mode de filtration sous vide

Conservation : Des phénomènes de précipitation se produisent dans la solution ainsi obtenue. Il est par conséquent préconisé de réaliser les tests immédiatement après la filtration.

C.3 Le schéma de Lichtenecker

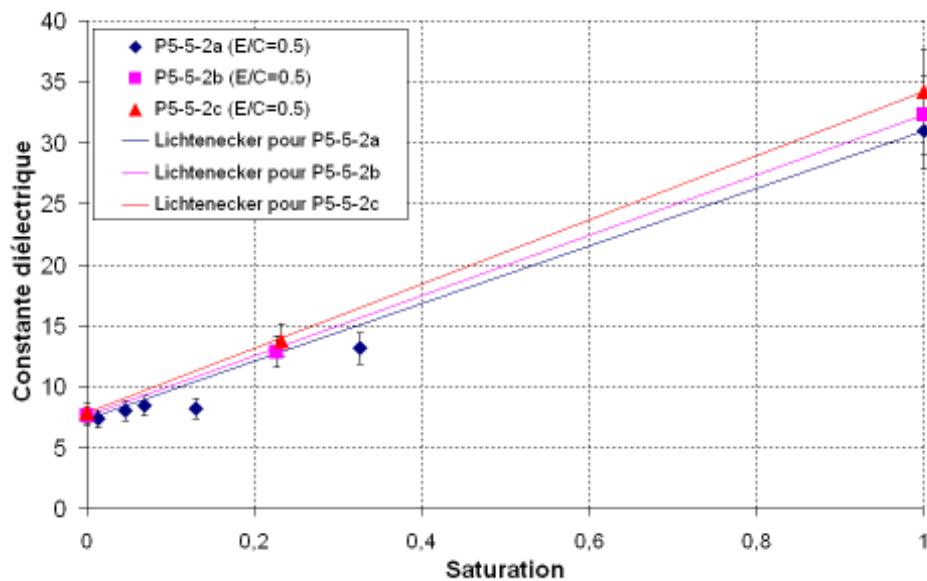
C.3.1 Comparaison entre le schéma de Lichtenecker et l'expérience en

bi-phasique (matrice-liquide)

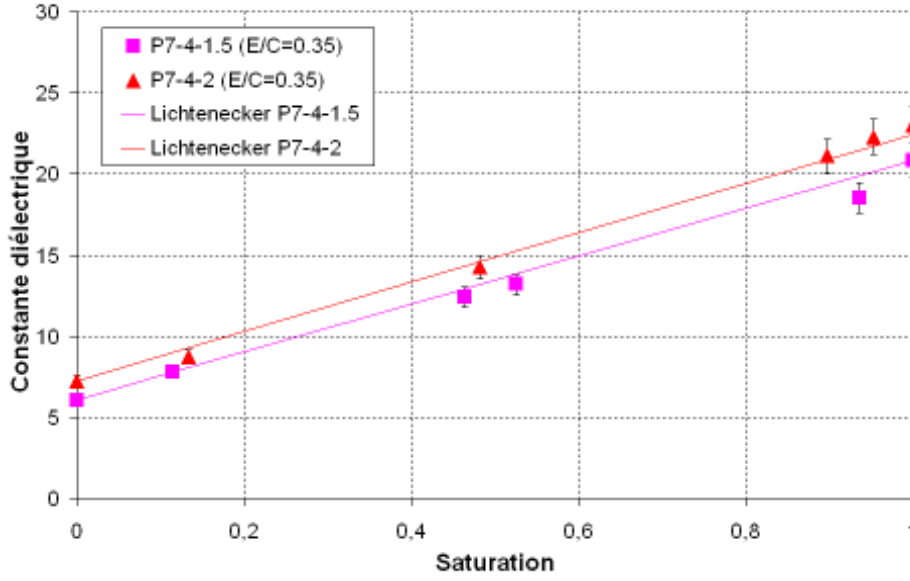


Comparaison entre le schéma de Lichtenecker et l'expérience en bi-phasique pour des échantillons d'argile, de pierre de Caen et de bille de verre frittées.

C.3.2 Comparaison entre le schéma de Lichtenecker et l'expérience en tri-phasique (matrice-liquide-air)



Comparaison entre le schéma de Lichtenecker et l'expérience en tri-phasique (matrice-liquide-air) pour des pâtes de ciment de rapport $E/C=0.5$.



Comparaison entre le schéma de Lichtenecker et l'expérience en tri-phasique (matrice-liquide-air) pour des pâtes de ciment de rapport $E/C=0.35$.

C.4 La méthode BJH

Le modèle BJH (proposé par Barrett, Joyner et Halenda en 1951 [14]) permet d'estimer la répartition poreuse d'un matériau par une isotherme d'adsorption. L'étude part du principe qu'il est possible d'établir un lien entre la pression relative de l'adsorbat ($P/P_0 = hr$) et le rayon (R) du pore dans lequel la fixation se produit. Soit, en prenant en compte l'influence couplée de l'adsorption (épaisseur d'eau adsorbée notée t) et de la condensation capillaire (rayon de l'interface liquide-vapeur noté r), il est possible d'écrire [4] :

$$R(hr) = r(hr) + t(hr) \quad (C.11)$$

Estimation de $r(hr)$: L'équilibre stable entre la phase liquide de l'adsorbat contenue dans les pores (l) et sa phase gazeuse contenue dans l'air (g) impose l'égalité de leur potentiels chimiques. Soit, en notant μ_i le potentiel chimique, ρ_i la masse volumique et p_i la pression de la phase i .

$$d\mu_l = d\mu_g \quad (C.12a)$$

$$\frac{1}{\rho_l} dp_l = \frac{1}{\rho_g} dp_g \quad (C.12b)$$

En supposant que la vapeur de l'adsorbat est un gaz parfait, nous pouvons écrire que $\rho_g = (p_g M_g) / (RT)$. Avec R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température en Kelvin et M la masse molaire de l'adsorbat (soit $M_g = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ pour l'eau). L'équation C.12b peut donc se réécrire :

$$\frac{1}{\rho_l} dp_l = \frac{R T}{M_g} \frac{dp_g}{p_g} \quad (\text{C.13a})$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\rho_l} (p_l - p_{l0}) = \frac{R T}{M_g} \ln \left(\frac{p_g}{p_{g0}} \right) \quad (\text{C.13b})$$

où on a supposé que la phase liquide est incompressible.

Prenons comme condition initiale $p_{l0} = p_{atm}$. Nous avons alors $p_{g0} = p_{vs}$ = pression de vapeur saturante du gaz. Nous pouvons donc écrire, dans le cas où l'adsorbat est de l'eau, que :

$$p_l - p_{atm} = \rho_l \frac{R T}{M_g} \ln \left(\frac{p_g}{p_{vs}} \right) = \rho_l \frac{R T}{M_g} \ln (hr) \quad (\text{C.14})$$

Avec hr l'humidité relative de l'air, comprise entre 0 (air sec) et 1 (air saturé en eau) et égale au rapport entre la pression de vapeur d'eau dans l'air et la pression de vapeur saturante. Nous supposons alors que matériau est suffisamment perméable pour permettre l'évacuation des surpressions d'air⁶³, soit $p_{atm} = p_a$, avec p_a la pression totale de l'air humide, égale à la somme des pressions d'air sec et de vapeur d'eau. L'expression C.14 se réécrit donc :

$$p_{cap} = - \rho_l \frac{R T}{M_g} \ln (hr) \quad (\text{C.15})$$

Avec $p_{cap} = p_a - p_l = -(p_l - p_{atm})$, la pression capillaire définie comme la différence de pression à l'interface de la phase non mouillante (air) vers la phase mouillante (eau) (p_{cap} est positive).

L'expression de $r(hr)$ s'obtient en combinant l'équation C.15 à la loi de Laplace pour une interface gaz/liquide elliptique ($p_{cap} = (2 \bar{\gamma}_{lg} \cos \theta) / r$), $\bar{\gamma}_{lg}$ étant la tension superficielle entre la phase gazeuse et la phase liquide de l'adsorbat. Nous obtenons alors la relation :

$$\ln(hr) = - \frac{1}{\rho_l} \frac{2 \bar{\gamma}_{lg} M_g}{r R T} \cos \theta \quad (\text{C.16a})$$

⁶³ Dans le cas de matériaux à matrice cimentaire, peu perméables, il a été prouvé que l'égalité entre la pression de gaz et la pression atmosphérique n'est plus forcément vérifiée [89]. Nous négligerons cependant l'effet des surpressions de gaz dans notre analyse.

Soit en supposant le gaz condensé totalement mouillant ($\theta = 0$) :

$$r(hr) = -\frac{1}{\rho_l} \frac{2 \bar{\gamma}_{lg} M_g}{R T \ln(hr)} \quad (\text{C.17a})$$

Estimation de t : L'expression de $t(hr)$ pour des valeurs de hr variant de 0 à 1 s'avère délicate. En effet, sa détermination directe par la théorie BET ne permettrait pas d'étudier les saturations supérieures à 0,4 (limite de validité de la théorie, cf. annexe). Dès lors, il faudra avoir accès à des formules empiriques. Sachant que la relation $t(hr)$ dépend principalement de la chaleur d'adsorption [4], il suffira de choisir une courbe expérimentale pour laquelle la chaleur d'adsorption est équivalente. Dans le cas de notre étude, la relation proposée par Hagymassy [64] pour les pâtes de ciment, sous l'hypothèse d'une épaisseur de monocouche de 3 Å, a été utilisée.

$$t(hr) = 8,34 hr + 0,6296 + \frac{0,2309}{1,015 - hr} [\text{Å}] \quad (\text{C.18})$$

Nous obtenons donc en combinant les équations C.17a et C.18 :

$$R(hr) = -\frac{1}{\rho_l} \frac{2 \bar{\gamma}_{lg} M_g}{R T \ln(hr)} + 8,34 hr + 0,6296 + \frac{0,2309}{1,015 - hr} [\text{Å}] \quad (\text{C.19})$$

Le volume de gaz adsorbé en fonction de l'humidité relative ($V_{ads}(hr)$) étant déterminé expérimentalement lors du test de sorption/désorption, la répartition poreuse ($\partial\varphi(R)/\partial R$) est accessible :

$$\frac{\partial\varphi(R(hr))}{\partial R} = \frac{\Delta V_{ads}(hr)}{\Delta R(hr)} \quad (\text{C.20})$$

C.5 La méthode BET

C.5.1 Théorie de BET

La méthode BET, élaborée par Brunauer, Emmett et Teller en 1938 est une généralisation aux couches multimoléculaires de la théorie de Langmuir. Cette dernière repose sur les deux hypothèses suivantes :

- H1 : Il existe, à toute température, un équilibre dynamique entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse. Nous obtenons donc l'égalité entre les vitesses de désorption et de sorption.
- H2: L'adsorption est localisée sur des sites bien définis, tous les sites d'une même couche possèdent la même énergie (surfaces homogènes) et les molécules adsorbées n'ont pas

d'interactions entre elles.

La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface recouverte par l'adsorbat (θ) et la vitesse de condensation est proportionnelle à la surface libre ($1 - \theta$) et à la pression (p) [Langmuir, 1916 cité par [110]]. Par application de l'hypothèse H1, en notant a et b les constantes de proportionnalité, nous obtenons, dans le cas d'une couche monomoléculaire :

$$v_{sorption} = v_{désorption} \quad (C.21a)$$

$$\Rightarrow a (1 - \theta) p = b \theta \quad (C.21b)$$

$$\Rightarrow \theta = \frac{A p}{1 + A p} = \frac{n}{n_m} \text{ avec } A = \frac{a}{b} = cte \quad (C.21c)$$

avec n la quantité de vapeur adsorbée par unité de masse et n_m la quantité de vapeur nécessaire pour recouvrir une couche moléculaire par unité de masse.

Pour généraliser l'équation C.21c aux couches multimoléculaires, Brunauer, Emmett et Teller ont fait les hypothèses suivantes [21]:

- H3 : La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées d'une couche est égale à la vitesse de condensation de l'adsorbat sur la couche précédente,
- H4 : La chaleur d'adsorption dans toutes les couches autres que la première est égale à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat,
- H5 : A saturation, l'adsorbat se condense comme un liquide libre sur la surface du solide. Le nombre de couches adsorbées devient alors infini (phénomène de condensation capillaire).

En notant P la pression de vapeur à l'équilibre, P_0 celle à saturation de l'adsorbat et c la constante de BET ($c = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT}$, avec E_1 la chaleur d'adsorption de la première couche, E_L celle de liquéfaction, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue à laquelle est effectuée l'adsorption), la relation suivante est alors obtenue :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c P/P_0}{(1 - P/P_0) (1 + (c - 1) P/P_0)} \quad (C.22)$$

$$\Rightarrow \frac{P}{n (P - P_0)} = \frac{c - 1}{n_m c} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{n_m c} \quad (C.23)$$

Le tracé expérimental de $\frac{P}{n (P - P_0)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, dans le domaine de validité de la théorie BET, permet alors de déterminer les valeurs de n_m et de c . En effet, en notant α la pente de la

droite expérimentale et β son ordonnée à l'origine, nous avons :

$$\alpha = \frac{c-1}{n_m c} \quad \& \quad \beta = \frac{1}{n_m c} \quad (\text{C.24})$$

$$\Rightarrow n_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \& \quad c = \frac{\beta}{\alpha} + 1 \quad (\text{C.25})$$

C.5.2 Calcul de l'aire spécifique

L'aire spécifique (S) peut s'écrire comme le produit entre le nombre de molécules adsorbée (N_m) par une monocouche et de l'encombrement d'une molécule de vapeur adsorbée sur la surface du solide (A_m). En remarquant que $N_m = N_A (n_m/M)$, avec N_A le nombre d'Avogadro et M la masse molaire de l'adsorbat, nous avons :

$$S = \frac{n_m}{M} N_A A_m \quad (\text{C.26})$$

La valeur de A_m est cependant assez délicate à déterminer. La valeur usuellement utilisée est $10,6 \text{ \AA}^2$. [Harkins and al., 1944] préconisent quant à eux une valeur de $14,8 \text{ \AA}^2$, déterminée par calorimétrie d'immersion [110].

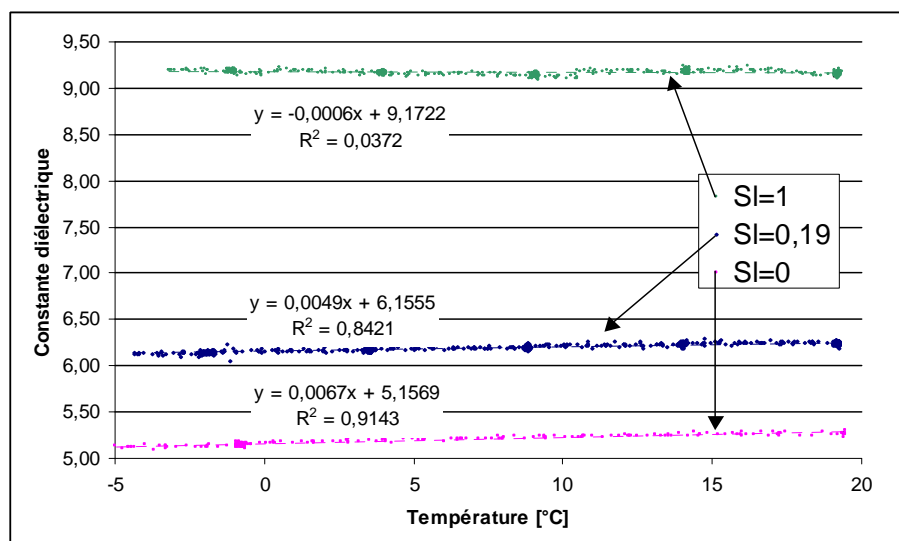
C.5.3 Domaine de validité

Les hypothèses émises pour l'élaboration du modèle BET (comme l'absence d'interaction entre les molécules adsorbées et l'égalité de l'énergie d'adsorption des couches à partir de la deuxième couche) ne sont pas vérifiées de manière générale. Le domaine de validité de cette théorie est alors réduite à des saturations comprises entre 0,05 et 0,4. Cette valeur peut néanmoins changer selon le type de matériau étudié [110], [4].

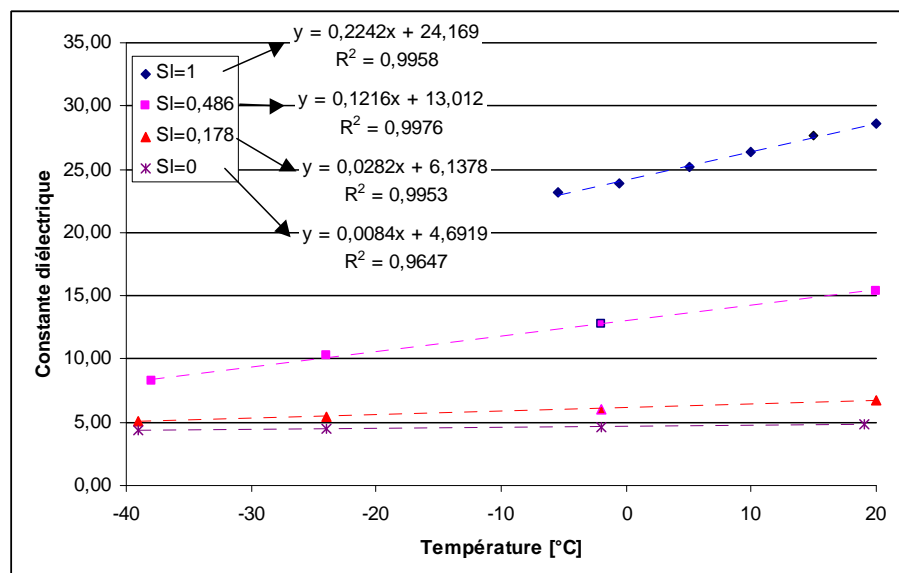
C.6 Méthode d'analyse mixte

C.6.1 Variation de ε avec la température pour une saturation fixée

C.6.1.1 Argile

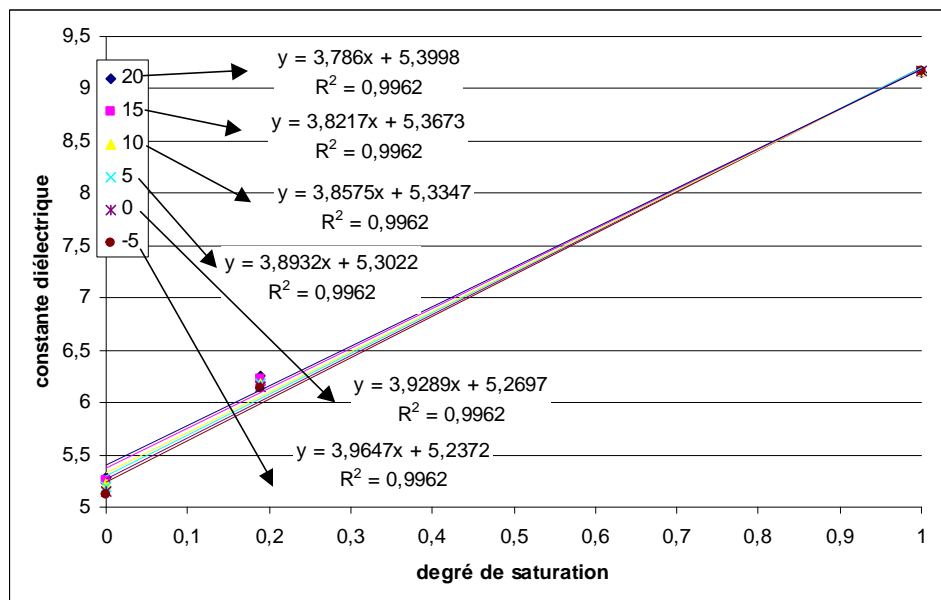


C.6.1.2 Pâte de ciment P4

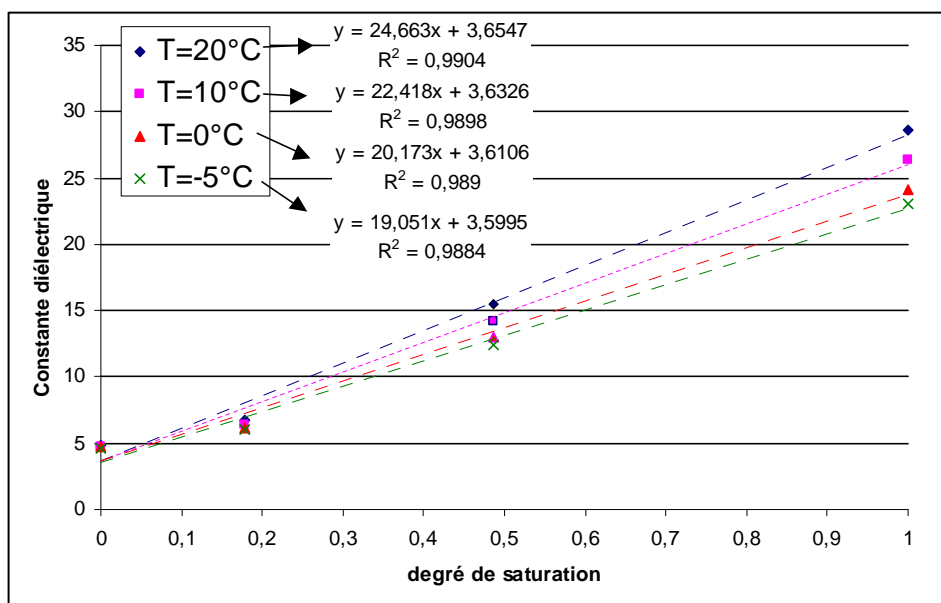


C.6.2 Variation de ε avec le degré de saturation pour une température fixée

C.6.2.1 Argile

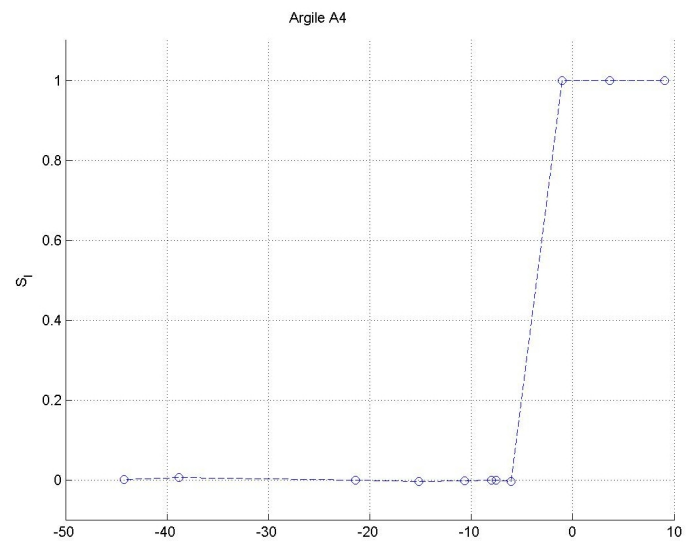


C.6.2.2 Pâte de ciment P4

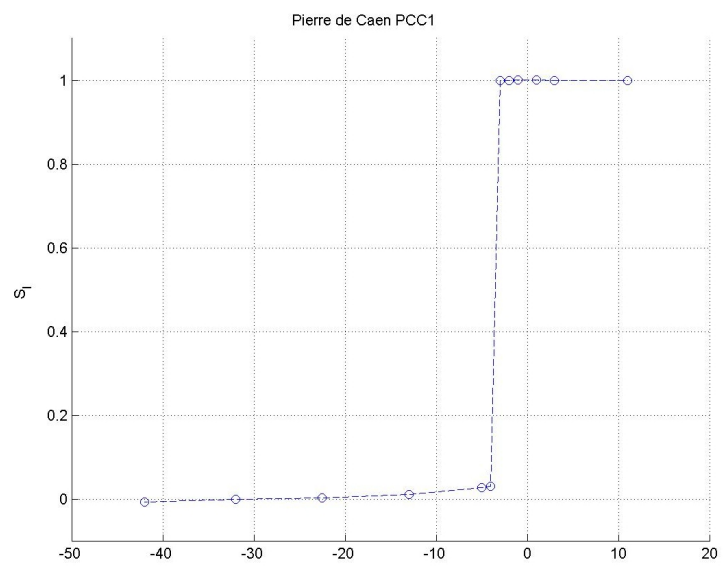


C.7 Courbes de gel/dégel

Argile :



Pierre de Caen :



Annexe D

Poromécanique du gel-dégel des matériaux cimentaires

D.1 Dérivées particulières

L'écriture des lois de conservations et d'équilibre nécessitent l'utilisation d'une dérivée temporelle de particules dans leur mouvement par rapport au référent qui est le squelette solide, appelée dérivée particulière. Nous la noterons $\frac{D^i}{Dt}$ avec i ($i = s, l$ ou g) la phase à laquelle appartient la particule. De manière générale, nous pouvons écrire:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{D^i}{Dt} x = \frac{\partial}{\partial t} x + \underline{grad}(x) \cdot (\underline{\mathcal{V}}_i - \underline{\mathcal{V}}_s) \\ \frac{D^i}{Dt} \int_{\Omega_0} x d\Omega_0 = \int_{\Omega_0} \left[\frac{\partial}{\partial t} x + \underline{div}(x(\underline{\mathcal{V}}_i - \underline{\mathcal{V}}_s)) \right] d\Omega_0 \end{array} \right. \quad (D.1)$$

La dérivée particulière d'une particule du squelette solide sera égale à sa dérivée temporelle. Nous supposons que le transport de glace est infiniment lent comparé aux cinétiques de gel-dégel. Par conséquent, la dérivée particulière d'une particule de glace sera égale à sa dérivée temporelle.

Seules les particules fluides seront considérées comme mobiles vis-à-vis du squelette solide et nécessiteront l'utilisation de dérivées particulières.

D.2 Les relations entre gradient, rotationnelle, divergence et laplacien

$$\begin{aligned} \underline{div}(\alpha \underline{1}) &= \underline{grad}(\alpha) \\ \underline{div}(\alpha \underline{v}) &= \alpha \underline{div}(\underline{v}) + \underline{grad}(\alpha) \cdot \underline{v} \\ \underline{div}(\underline{A} \cdot \underline{v}) &= \underline{v} \cdot \underline{div}(\underline{A}^T) + \underline{A} : \underline{grad}(\underline{v}) \\ \underline{tr}(\underline{grad}(\underline{v})) &= \underline{tr}(\underline{grad}(\underline{v})^T) \\ \underline{tr}(\underline{grad}(\underline{v})) &= \underline{div}(\underline{v}) \\ \underline{div}(\underline{grad}(\underline{v})) &= \nabla^2 \underline{v} \\ \underline{div}(\left[\underline{grad}(\underline{v}) \right]^T) &= \underline{grad}(\underline{div}(\underline{v})) \\ \nabla^2 \underline{v} &= \underline{grad}(\underline{div}(\underline{v})) - \underline{rot}(\underline{rot}(\underline{v})) \end{aligned}$$

D.3 Calcul de la puissance de déformation

La puissance de déformation associée au champ de vitesse $\underline{\mathcal{V}}$ est la somme des puissances des forces de volume (notées \underline{f}), de surface (notées \underline{T}) et d'inertie (vecteur accélération noté \underline{A}) développées dans ce champ. En considérant un champ de vitesse différent pour chacune des phases (squelette⁶⁴ ($\underline{\mathcal{V}}^s$), glace ($\underline{\mathcal{V}}^c$) et liquide ($\underline{\mathcal{V}}^l$)), \mathcal{P}_{def} s'écrit:

$$\mathcal{P}_{def} = \mathcal{P}_{vol} + \mathcal{P}_{surf} + \mathcal{P}_{iner} \quad (D.2)$$

avec

$$\mathcal{P}_{vol} = \int_{\Omega_0} ((1 - \phi_0) \underline{f} \cdot \underline{\mathcal{V}}_s + \phi_l \underline{f} \cdot \underline{\mathcal{V}}_l + \phi_c \underline{f} \cdot \underline{\mathcal{V}}_c) d\Omega_0 \quad (D.3)$$

$$\mathcal{P}_{surf} = \int_{\partial\Omega_0} (\underline{T}_s \cdot \underline{\mathcal{V}}_s + \underline{T}_l \cdot \underline{\mathcal{V}}_l + \underline{T}_c \cdot \underline{\mathcal{V}}_c) d(\partial\Omega_0) \quad (D.4)$$

$$\mathcal{P}_{iner} = - \int_{\Omega_0} (\rho_s (1 - \phi_0) \underline{\gamma}_s \cdot \underline{\mathcal{V}}_s + \rho_l \phi_l \underline{\gamma}_l \cdot \underline{\mathcal{V}}_l + \rho_c \phi_c \underline{\gamma}_c \cdot \underline{\mathcal{V}}_c) d\Omega_0 \quad (D.5)$$

Dans le cadre de cette étude, les forces de volume et d'inertie ne sont pas prises en compte. La puissance de déformation se réduit par conséquent à celle des forces de surfaces. Soit, sachant que $\underline{T}_i = \phi_i \underline{\sigma}_i \cdot \underline{n}$, $\underline{\sigma}_i$ étant le tenseur de contrainte dans la phase i et \underline{n} la normale extrérieure,

$$\mathcal{P}_{def} = \int_{\partial\Omega_0} \left((1 - \phi_0) \underline{\sigma}_s \cdot \underline{n} \cdot \underline{\mathcal{V}}_s + \phi_l \underline{\sigma}_l \cdot \underline{n} \cdot \underline{\mathcal{V}}_l + \phi_c \underline{\sigma}_c \cdot \underline{n} \cdot \underline{\mathcal{V}}_c \right) d(\partial\Omega_0) \quad (D.6)$$

Le théorème de partition des contraintes s'écrit dans notre cas :

$$\begin{aligned} \underline{\sigma} &= (1 - \phi_0) \underline{\sigma}_s + \phi_l \underline{\sigma}_l + \phi_c \underline{\sigma}_c \\ \Rightarrow \underline{\sigma} &= (1 - \phi_0) \underline{\sigma}_s - \phi_l p_l \underline{1} - \phi_c p_c \underline{1} \end{aligned} \quad (7)$$

qui combiné à (D.6) et en posant $\underline{\mathcal{V}}_c = \underline{\mathcal{V}}_s$ donne :

$$\mathcal{P}_{def} = \int_{\partial\Omega_0} \left(\underline{\sigma} \cdot \underline{n} \cdot \underline{\mathcal{V}}_s - \phi_l p_l \underline{n} \cdot (\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s) \right) d(\partial\Omega_0) \quad (D.8)$$

Enfin, en exprimant $(\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s)$ en fonction du flux massique d'eau (i.e. $\underline{w} = \rho_l^0 \phi_l (\underline{\mathcal{V}}_l - \underline{\mathcal{V}}_s)$), l'application du théorème de la divergence à (D.8) sous la condition de conservation de la quantité de mouvement $div(\underline{\sigma}) = 0$ et en utilisant les relations reportées en D.2, donne :

$$\mathcal{P}_{def} = \int_{\Omega_0} \left(\underline{\sigma} : \underline{d}_s - div \left(p_l \frac{\underline{w}}{\rho_l^0} \right) \right) d\Omega_0 \quad (D.9)$$

⁶⁴ Nous rappelons que le squelette est la superposition du matériau poreux vide et des interfaces liquide-glace, liquide-matrice et glace-matrice.

avec $\underline{\underline{d}}_s = \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{grad}}(\mathcal{V}_s) + \underline{\underline{grad}}(\mathcal{V}_s)^T \right]$.

D.4 Pression de pore équivalente

Remarque: Dans cette analyse, nous considérons la pression de pore apparente \bar{p} définie comme:

$$\phi \bar{p} = \phi_l \bar{p}_l + \phi_c \bar{p}_c \quad (\text{D.10})$$

Soit, en combinant (8.41) et (D.10) nous obtenons le lien suivant entre \bar{p} et U :

$$\bar{p} = p_{moy} - \frac{\partial(\phi U)}{\partial \phi} \quad (\text{D.11})$$

avec p_{moy} la pression de pore moyen définie comme:

$$\phi p_{moy} = \phi_l p_l + \phi_c p_c \quad (\text{D.12})$$

Dans le cas compressible, U est une fonction de S_l et de ϕ . L'énergie libre du squelette s'écrit alors:

$$\Psi_s = \phi U(S_l, \phi) + \Psi_m(\underline{\underline{\varepsilon}}, \phi) \quad (\text{D.13})$$

Considérons un milieu poreux constitué des phases solide, eau et glace soumis à une température constante et homogène. L'eau est considérée comme totalement mouillante et les pressions d'eau et de glace homogènes. Pour un tel schéma, la partition des contraintes s'écrit [25]:

$$\underline{\underline{\sigma}}(S_l, \phi) = (1 - \phi_0) \underline{\underline{\sigma}}_m - (\phi_l p_l + \phi_c p_c) \underline{\underline{1}} + \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Sigma_t} \gamma \underline{\underline{1}}^\Sigma d\Sigma_t \quad (\text{D.14})$$

En notant $\underline{\underline{\sigma}}_m = \langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle_{\Omega_0^m}$ le tenseur de contrainte moyenne sur l'élément de matrice solide Ω_0^m , $\underline{\underline{1}}^\Sigma = \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{n}} \otimes \underline{\underline{n}}$ avec $\underline{\underline{n}}$ le vecteur unitaire normal à Σ et $\int_{\Sigma_t} \gamma \underline{\underline{1}}^\Sigma d\Sigma$ la somme, sur l'ensemble des interfaces (de surface Σ_t), des contraintes induites par les tensions superficielles. Dans le cas d'un milieu poreux saturé par un seul fluide, les efforts d'interfaces se réduisent à la tension liquide-solide γ_{sl} s'exerçant sur la surface volumique $a_{sl} = \Sigma_{sl}/|\Omega_0|$. Nous obtenons donc:

$$\underline{\underline{\sigma}}(S_l = 1, \phi) = (1 - \phi_0) \underline{\underline{\sigma}}_m - \phi p \underline{\underline{1}} + \frac{1}{\Omega_0} \gamma_{sl} \int_{\Sigma_{sl}} \underline{\underline{1}}^\Sigma d\Sigma \quad (\text{D.15})$$

Considérons, maintenant que le milieu poreux étudié (saturé par plusieurs phases) est saturé par une seule phase équivalente. Par définition de la pression de pore apparente, l'analogie avec (D.15) donne:

$$\underline{\underline{\sigma}}(S_l, \phi) = (1 - \phi_0) \underline{\underline{\sigma}}_m - \phi \bar{p} \underline{\underline{1}} + \frac{1}{\Omega_0} \gamma_{sl} \int_{\Sigma_{sl}} \underline{\underline{1}}^\Sigma d\Sigma \quad (\text{D.16})$$

En comparant (D.14) et (D.16) nous obtenons, en notant i et j deux phases distinctes (s, l ou c):

$$\bar{p} = (\phi_l p_l + \phi_c p_c) + \frac{1}{3} \frac{1}{\phi \Omega_0} \text{tr} \left(\gamma_{sl} \int_{\Sigma_{sl}} \underline{1}^\Sigma d\Sigma - \int_{\Sigma_t} \gamma \underline{1}^\Sigma d\Sigma_t \right) \quad (\text{D.17})$$

Si, de plus, nous considérons des interfaces sphériques, (D.17) devient [42]:

$$\bar{p} = (\phi_l p_l + \phi_c p_c) - \frac{2}{3\phi} \left(\sum_{i,j} \gamma_{ij} a_{ij} - \gamma_{sl} a_{sl} \right) \quad (\text{D.18})$$

avec $a_{ij} = \Sigma_{ij}/|\Omega_0|$.

Soit, en utilisant l'expression de U donnée en (4.12),

$$\bar{p} = (\phi_l p_l + \phi_c p_c) - \frac{2}{3} U \quad (\text{D.19})$$

$$= p_{moy} - \frac{2}{3} U \quad (\text{D.20})$$

et en comparant (D.17) et (D.20),

$$\phi U = \frac{1}{2} \frac{1}{\Omega_0} \text{tr} \left(\gamma_{sl} \int_{\Sigma_{sl}} \underline{1}^\Sigma d\Sigma - \int_{\Sigma_t} \gamma \underline{1}^\Sigma d\Sigma_t \right) \quad (\text{D.21})$$

Finalement, en comparant (D.20) et (D.11) nous obtenons:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\phi U)}{\partial \phi} &= U + \phi \frac{\partial U}{\partial \phi} = \frac{2}{3} U \\ \Rightarrow \frac{dU}{U} &= -\frac{1}{3} \frac{d\phi}{\phi} \end{aligned} \quad (\text{D.22a})$$

$$\begin{aligned} \Leftarrow U &= \phi^{-1/3} \Gamma(S_c) \\ \Rightarrow \phi U(\phi, S_l) &= \phi^{2/3} \Gamma(S_c) \end{aligned} \quad (\text{D.22b})$$

avec $\Gamma(S_c)$ une fonction de S_c introduite par l'intégration de D.22a. L'exposant $2/3$ dans (D.22b) peut s'expliquer par la nature bidimensionnelle des interfaces comparée à celle tridimensionnelle du milieu poreux [30].

D.5 Valeur des coefficients thermodynamiques

Les coefficients thermodynamiques utilisés dans le modèle poromécanique dépendent de la pression et de la température. Le but de cette partie est de quantifier leur variation à l'aide de données issues de la littérature. Le problème d'écaillage que nous traitons se limite à des températures comprises entre -20°C et 2°C et à des pressions de glace et de liquide autour de la centaine de MPa. Le matériau sec restera dans son domaine élastique. Pour cette gamme de

pression-température, nous verrons si chaque grandeur peut, soit être prise constante (dans le cas d'une variation relative avec la pression ou la température inférieure à 1%/K ou 1%/MPa), soit être linéarisée.

Remarque: Les températures en °C sont notées θ , celle en Kelvin T et les pressions sont exprimées en MPa.

D.5.1 L'eau pure

D.5.1.1 Préliminaire: Les relations de Speedy

Partant de données expérimentales, Speedy [121] propose une équation empirique générale pour les caractéristiques de l'eau liquide. La grandeur physique X est exprimée comme:

$$X = \sum_n \left[B_n \left(\frac{T - T_s}{T_s} \right)^n \right] + \frac{C}{\sqrt{\frac{T - T_s}{T_s}}} \quad (\text{D.23})$$

Avec $T_s = 227.1 \text{ K}$ (soit $\theta_s \approx -46^\circ\text{C}$) la température où le comportement de l'eau liquide diverge. Les coefficients $(B_n)_n$ et C en fonction de la grandeur X sont reportés dans le tableau ci-dessous:

	$\alpha \times 10^3 [\text{K}^{-1}]$	$1/K [\text{bar}^{-1}]$	$c_p [\text{J/mol/K}]$
C	-0,80	20	14,2
B_0	1,8021803	4,12	25,952
B_1	-0,941698	-1,13	128,281
B_2	0,9055070	77,817	-221,405
B_3	-0,0579531	-78,143	196,894
B_4	0	54,290	-64,812

Coefficients de Speedy [121]

D.5.1.2 Capacité calorifique à pression constante

La capacité calorifique de l'eau décroît avec la température. Les études de [121] (cf. (D.23)), [6] et [5] mettent en évidence un changement de comportement de l'eau au voisinage de la température de transition vitreuse (-46°C). Les valeurs expérimentales de [6] et [5] sont reportées dans le tableau ci-dessous:

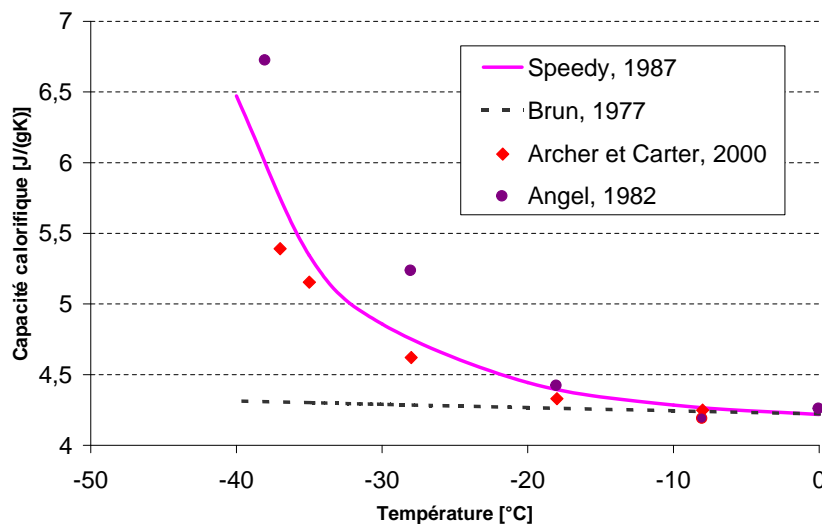
T °C	2	0	-8	-18	-28	-35	-37	-38
$c_{p,l}$ [J/(g K)][6]	4.208		4.249	4.33	4.621	5.155	5.391	
$c_{p,l}$ [J/(g K)][5]		4.2557	4.186	4.41855	5.2325			6.7208

Enfin, la relation linéaire proposée par [20] pour les températures proches de 0°C est donnée par:

$$c_{p,l} = 4,222 \times (1 - 5,4 \times 10^{-4} \theta) \text{ [J/(g K)]} \quad (\text{D.24})$$

Comme le montre la figure ci-dessous, (D.23) semble vérifiée par les valeurs expérimentales issue de la littérature alors que la celle proposée par Brun s'en écarte sensiblement pour des températures inférieures à -10°C. Par conséquent, nous utiliserons (D.23) par la suite. Dans la gamme de température $-20^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$, elle peut se linéariser sous la forme:

$$c_{p,l}(T, p_l = 1 \text{ atm}) = 4,218 \times (1 - 2,5 \times 10^{-3} \theta) \text{ [J/(g K)] pour } T \in [-20, 0]^\circ\text{C} \quad (\text{D.25})$$



Evolution de la capacité calorifique à pression constante de l'eau en fonction de la température à la pression atmosphérique. Valeurs tirées de [20], [5], [121] et [6]

De même, la capacité calorifique de l'eau décroît avec la pression. Une étude réalisée par [92] nous donne les valeurs suivantes:

p_l [MPa]	0,1	-6,9	-14,3	-30,3	-48,3	-68,8	-92,8	-121,8	-158,3	-208,4
$c_{p,l}$ [J/(g K)]	4,21	4,23	4,26	4,31	4,39	4,49	4,62	4,82	5,13	5,69

Soit, dans la gamme de pression $-50 \sim 0$ MPa, nous pouvons proposer la forme linéarisée:

$$c_{p,l}(T = 20^\circ\text{C}, p_l) = 4,206 \times (1 - 8,8 \times 10^{-4} p_l) \text{ [J/(g K)]} \quad (\text{D.26})$$

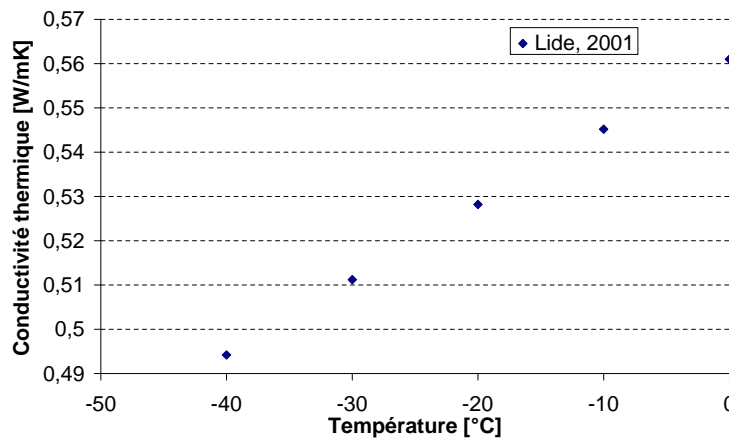
Nous voyons ainsi que dans la gamme de pression-température de notre étude, les dépendances en température (inférieure à 1%/K) et en pression (inférieure à 0,1%/MPa) pourront être négligées. Nous poserons ainsi,

$$c_{p,l} \approx 4,2 \text{ [J/(g K)]} \quad (\text{D.27a})$$

D.5.1.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique de l'eau augmente avec la température pour $\theta > 0^\circ\text{C}$. En supposant un comportement similaire pour $\theta < 0^\circ\text{C}$, les valeurs données par [82] donnent la relation linéaire:

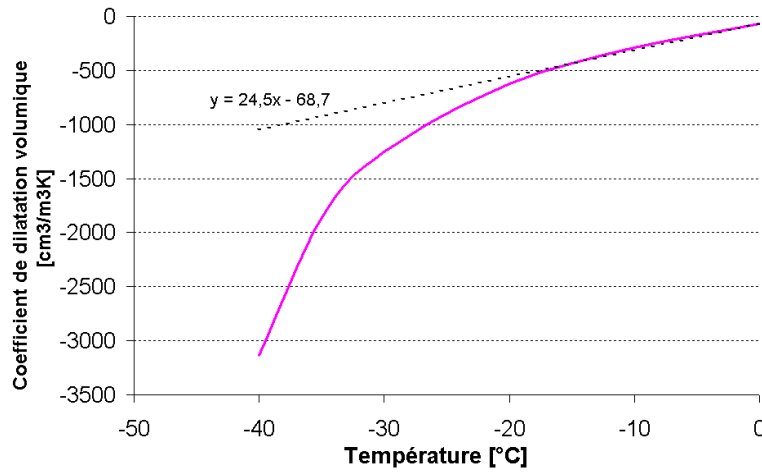
$$\lambda_l = 0,0017 \theta + 0,5622 \text{ [W/(m K)]} \quad (\text{D.28})$$



Evolution de la conductivité thermique de l'eau avec la température à pression atmosphérique.
Valeurs tirées de [82].

D.5.1.4 Coefficient de dilatation volumique

Le coefficient de dilatation volumique de l'eau surfondue augmente avec la température. Comme le montre la figure ci-dessous, montrant la valeur de α_l estimée à partir de (D.23), un changement de comportement est visible aux alentours de -46°C .



Variation du coefficient de dilatation volumique de l'eau avec la température à pression constante. Valeurs tirées de [121]

Dans la gamme de températures $-20^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$, α_l peut se linéariser sous la forme:

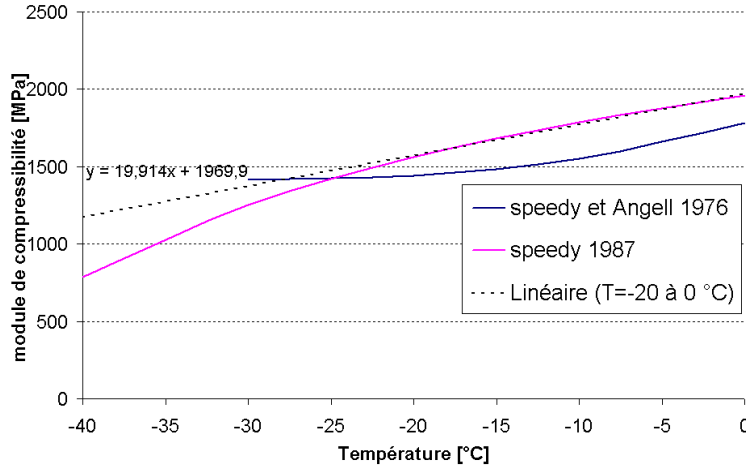
$$\alpha_l = -68,7 \times (1 - 0,36 \theta) [\text{cm}^3/\text{m}^3\text{K}] \quad (\text{D.29})$$

D.5.1.5 Module de compressibilité isotherme

Le module de compressibilité isotherme de l'eau surfondue augmente avec la température. Les valeurs proposées par (Speedy et Angell, 1976) dans [121] sont:

$T \text{ }^{\circ}\text{C}$	0	-10	-20	-30
$K_l \text{ [MPa]}$	1779	1550	1439	1416

Dans la figure ci-dessous, la courbe proposée par [121] est obtenue en appliquant (D.23). Nous prendrons les valeurs données par (D.23) dans la suite de l'étude car elles sont plus récentes et du même auteur.



Evolution du module de compressibilité isotherme en fonction de la température. Valeurs tirées de [121].

Dans la gamme de température $-20^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$, K_l peut se linéariser sous la forme:

$$K_l = 1970 \times (1 + 0,01 \theta) \text{ [MPa]} \quad (\text{D.30})$$

Ainsi, vu la faible dépendance en température de K_l (inférieure à 1%/K), nous poserons

$$[K_l = 1970 \text{ [MPa]}] \quad (\text{D.31})$$

D.5.1.6 Viscosité dynamique

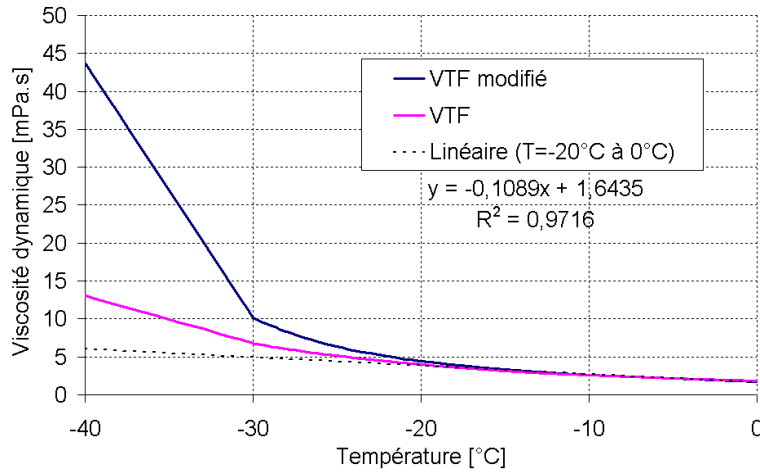
L'évolution de la viscosité dynamique avec la température peut s'exprimer pour des températures proches de 0°C par l'équation de Vogel-Tammann-Fulcher:

$$\eta_l = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{\theta + \theta_0}\right) \quad (\text{D.32})$$

avec $\eta_0 = 0,028556 \text{ mPa.s}$, $B = 509,53^{\circ}\text{C}$ et $\theta_0 = 123,15^{\circ}\text{C}$. Afin de mieux suivre les valeurs expérimentales montrant un changement de comportement au voisinage de -46°C , [62] propose de modifier l'équation VTF de la manière suivante:

$$\eta_l = \eta_0 \exp\left(\frac{B_1}{\theta + \theta_0} + \frac{B_2}{(\theta + \theta_0)^2} + \frac{B_3}{(\theta + \theta_0)^3}\right) \quad (\text{D.33})$$

La figure ci-dessous représente la comparaison entre (D.33) avec $\eta_0 = 0,00004601 \text{ mPa.s}$, $B_1 = 3068,6^{\circ}\text{C}$, $B_2 = -3,3775 \cdot 10^5 \text{ }^{\circ}\text{C}^2$, $B_3 = 1,4781 \cdot 10^7 \text{ }^{\circ}\text{C}^3$ et $\theta_0 = 123,15^{\circ}\text{C}$ et (D.32).



Evolution de la viscosité dynamique de l'eau en fonction de la température à pression atmosphérique. Valeurs tirées de [62]

Il apparaît que dans la gamma de température qui nous intéresse (i.e. de -20 °C à 0 °C), l'équation de Vogel-Tammann-Fulcher est suffisante. Sa linéarisation donne:

$$\eta_l = 1,64 \times (1 - 6,6 \times 10^{-2} \theta) \text{ [mPa.s]} \quad (\text{D.34})$$

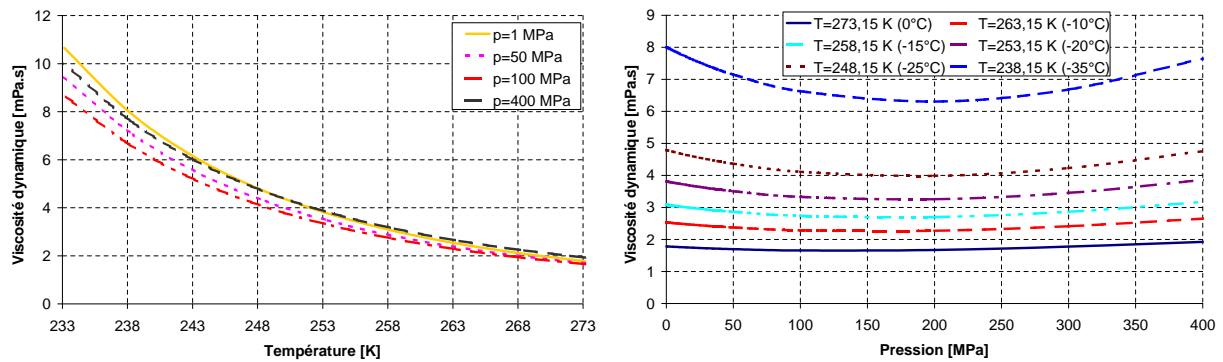
Afin de prendre également en compte l'effet de la pression, [66] proposent la relation empirique suivante pour la dépendance en pression et en température de la viscosité de l'eau (p_l en MPa et T en K):

$$\eta_l(T, p_l) = \exp \left(a_1 + a_2 p_l + a_3 \frac{p_l}{T} + a_4 p_l^2 + a_5 \frac{p_l^2}{T} + a_6 p_l^3 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2} \right) \quad (\text{D.35})$$

avec ($u \equiv \text{mPa.s}$):

a_1 u	a_2 u/MPa	a_3 u.K/MPa	$a_4 \times 10^5$ u/MPa ²	a_5 u.K/MPa ²	$a_6 \times 10^9$ u/MPa ³	a_7 u.K	a_8 u.K ²
0,411011	0,00854113	-2,67340	-1,35750	0,00525404	-5,15042	-2350,32	654401

Les valeurs prises par η_l suivant (D.35) sont reportées sur la figure ci-dessous:



Evolution de la viscosité dynamique de l'eau en fonction de la température et le pression selon [66].

Nous utiliserons par la suite cette expression pour $\eta_l(p_l, T)$.

D.5.2 La glace

D.5.2.1 Capacité calorifique à pression constante

La capacité calorifique augmente avec la température. [82] propose les valeurs:

T [°C]	0	-10	-20	-30	-40	-50
$c_{p,c}$ [J/g K]	2,11	2,03	1,96	1,88	1,8	1,72

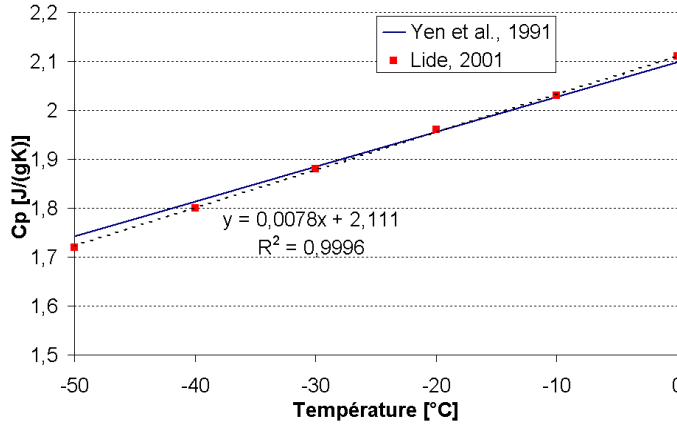
soit :

$$c_{p,c} = 2,111 \times (1 + 3,70 \times 10^{-3} \theta) \text{ [J/(g K)]} \quad (\text{D.36})$$

[138] proposent la relation suivante pour des températures comprises entre 0°C et -120°C:

$$c_{p,c} = 2,0979 \times (1 + 3,39 \times 10^{-3} \theta) \text{ [J/(g K)]} \quad (\text{D.37})$$

Comme le montre la figure ci-dessous, les deux sources donnent sensiblement les mêmes valeurs. Nous prendrons les valeurs données par le Chemistry Handbook car elles sont plus récentes.



Evolution de la capacité calorifique à pression constante de la glace avec la température à pression atmosphérique. Valeurs tirées de [138] et [82].

L'évolution de la capacité calorifique en fonction de la pression de glace est tirée de [124] et [92]. Les valeurs suivantes y sont reportées pour de la glace dans un état métastable à 20°C:

p [MPa]	-100	0.1
$c_{p,c}$ [J/g K]	2,321	2,345

En supposant une relation linéaire, nous obtenons:

$$c_{p,c} = 2,345 \times (1 - 10^{-4} p_t) \text{ [J/(g K)]} \quad (\text{D.38})$$

Nous voyons ainsi que dans la gamme de pression-température de notre étude, les dépendances en température (inférieure à 1%/K) et en pression (inférieure à 0,1%/MPa) pourront être négligées. Nous poserons donc,

$$c_{p,c} \approx 2,1 \text{ [J/(g K)]} \quad (\text{D.39a})$$

D.5.2.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique diminue avec la température. [82] propose les valeurs:

T [°C]	0	-10	-20	-30	-40	-50
λ_c [W/m K]	2,14	2,3	2,4	2,5	2,6	2,8

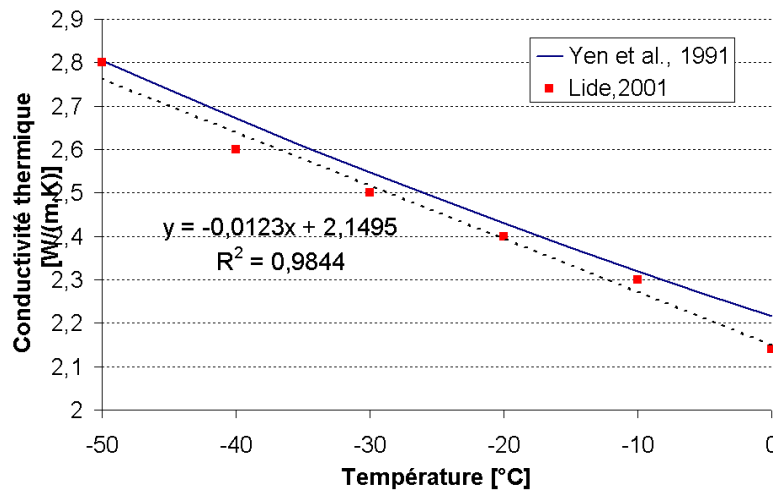
soit:

$$\lambda_c = 2,15 \times (1 - 5,7 \times 10^{-3} \theta) \text{ [W/(m K)]} \quad (\text{D.40})$$

[138] proposent la relation suivante pour des températures comprises entre 0°C et -170°C:

$$\lambda_c = 1,16 (1,91 - 8,66 \times 10^{-3} \theta + 2,97 \times 10^{-5} \theta^2) \text{ [W/(m K)]} \quad (\text{D.41})$$

Comme le montre la figure ci-dessous, les deux sources donnent sensiblement les mêmes valeurs. Nous prendrons finalement les valeurs données par [82].



Evolution de la conductivité thermique avec la température à pression atmosphérique. Valeurs tirées de [138] et [82].

D.5.2.3 Coefficient de dilatation volumique

Le coefficient de dilatation volumique augmente avec la température. [82] propose les valeurs:

$T [^{\circ}\text{C}]$	0	-10	-20	-30	-40	-50
$\alpha_c [\text{cm}^3/\text{m}^3 \text{K}]$	159	155	149	143	137	130

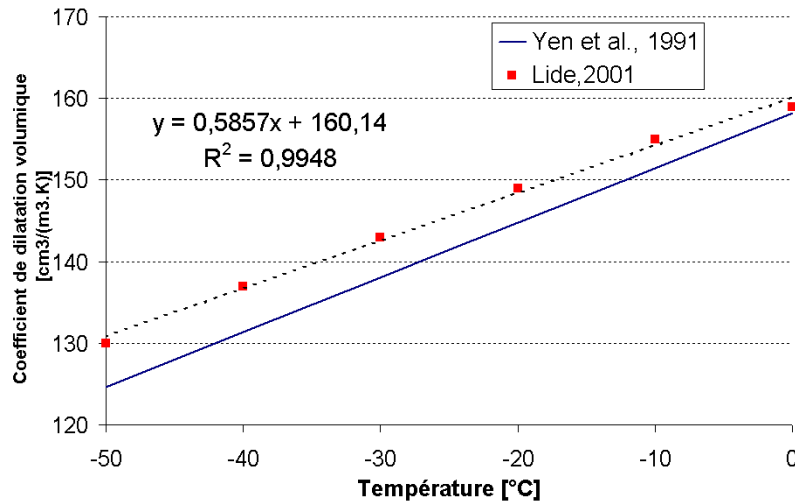
soit:

$$\alpha_c = 160 \times (1 + 3,66 \times 10^{-3} \theta) [\text{cm}^3/\text{m}^3 \text{K}] \quad (\text{D.42})$$

[138] proposent la relation suivante pour des températures comprises entre 0°C et -200°C:

$$\alpha_c = 158,15 (1 + 4,24 \times 10^{-3} \theta) [\text{cm}^3/\text{m}^3 \text{K}] \quad (\text{D.43})$$

Comme le montre la figure ci-dessous, les deux sources donnent sensiblement les mêmes valeurs. Nous prendrons les valeurs données par [82].



Evolution du coefficient de dilatation volumique avec la température à pression atmosphérique.
Valeurs tirées de [138] et [82].

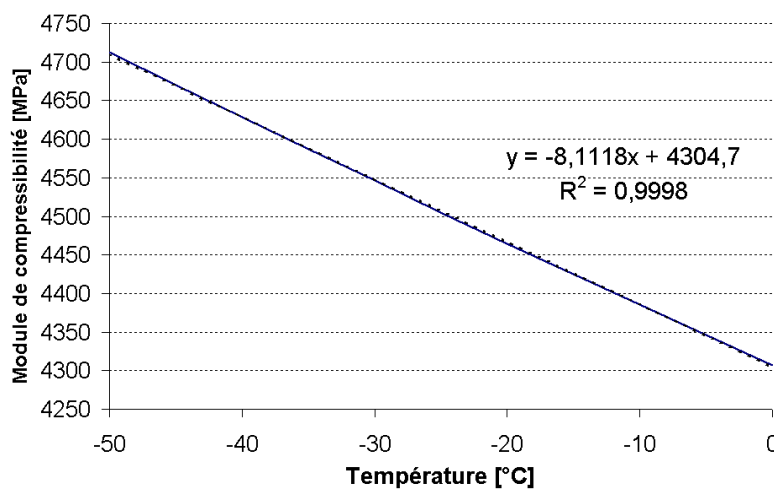
Vu que la dépendance de α_c en température est inférieure à 1%/K, nous poserons :

$$\alpha_c = 160 \text{ [cm}^3/\text{m}^3 \text{ K]} \quad (\text{D.44})$$

D.5.2.4 Module de compressibilité isotherme

Le module de compressibilité isotherme diminue avec la température. [138] proposent la relation suivante pour des températures comprises entre 0°C et -200°C:

$$K_c = \frac{1}{14.2 \exp(0,018 \times (273,15 + \theta))} 10^5 \text{ [MPa]} \quad (\text{D.45})$$



Evolution du module de compressibilité isotherme avec la température à pression

atmosphérique. Valeurs tirées de [138].

Comme le montre la figure ci-dessous, dans la gamme de température qui nous intéresse, cette relation peut être linéarisée en:

$$K_c = 4304,7 \times (1 - 1,9 \times 10^{-3} \theta) \text{ [MPa]} \quad (\text{D.46})$$

Vu que la dépendance de K_c en température est inférieure à 1%/K, nous poserons :

$$\boxed{K_c = 4305 \text{ [MPa]}} \quad (\text{D.47})$$

D.5.3 Le matériau vide: pâte de ciment hydratée sèche

Les tests que nous réalisons dans le cadre de ce travail portent exclusivement sur des pâtes cimentaire et bétons ayant plus de 2 ans. Nous négligerons donc la modification des paramètres thermodynamiques avec le temps et, par souci de simplicité, nous poserons que le degré d'hydratation d^h est constant et égal à 1. De plus, nous ne tiendrons pas compte de leur modification avec la température, ce qui implique une non prise en compte des phénomènes de dissolution/précipitation de la portlandite durant un test de gel/dégel.

D.5.3.1 Capacité calorifique à pression constante

[39] propose la formule suivante pour estimer la capacité calorifique d'une pâte de ciment hydratée saturée en eau:

$$C_c = d^h m_{cd} c_{cd} + (1 - d^h) m_{ca} c_{ca} + m_e c_e \quad (\text{D.48})$$

$$\text{avec } c_{cd} \approx 0,34 \text{ J/(g K)} \quad (\text{D.49})$$

avec respectivement m_{cd} , c_{cd} , m_{ca} , c_{ca} , m_e , c_e , les proportions massiques et capacités calorifiques massiques du ciment hydraté, du ciment anhydre et de l'eau. Nous pouvons enfin estimer la capacité calorifique d'une pâte de ciment sèche en ôtant à C_c le terme correspondant à l'eau évaporable. Soit:

$$C_m = C_c - (m_{sat} - m_{sec}) c_e \quad (\text{D.50})$$

Ce qui donne, pour $d^h = 1$, en prenant $c_e = 4,186 \text{ J/(gK)}$ et en notant $m_e/m_{cd} = E/C$,

$$\boxed{C_m = \frac{E/C}{E/C + 1} \left(\frac{0,34}{E/C} + 4,186 \left[1 - \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_e} \right] \right) \text{ [J/(g K)]}} \quad (\text{D.51})$$

D.5.3.2 Conductivité thermique

Des mesures, sur des pâtes d'âge et de rapport E/C différents, ont été réalisées par [78]. Les valeurs suivantes sont reportées pour des échantillons secs (λ_{sec}) et saturés (λ_{sat}) à 20°C:

E/C	0,25	0,3	0,35	0,4
λ_{sat} [W/m K]	1,22	1,26	1,20	1,16
λ_{sec} [W/m K]	0,98	0,96	0,86	0,77

Connaisant la conductivité de l'eau (prise égale à 0,5962 W/(m K) à 20°C) et de l'air (environs 0,02 W/(m K) à 20°C), il est possible, de remonter à la conductivité de la matrice solide en résolvant le système ci-dessous:

$$\lambda_{sat} = \lambda_m \left(1 + \frac{\phi_0}{\frac{1-\phi_0}{3} + \frac{\lambda_m}{\lambda_l - \lambda_m}} \right) \quad (D.52a)$$

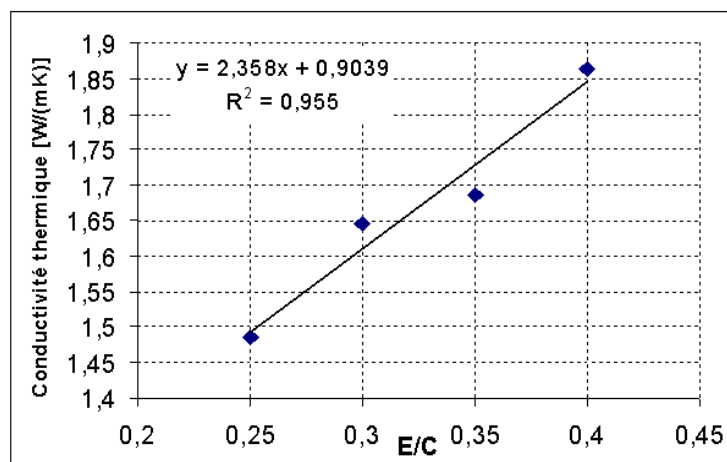
$$\lambda_{sec} = \lambda_m \left(1 + \frac{\phi_0}{\frac{1-\phi_0}{3} + \frac{\lambda_s}{\lambda_a - \lambda_s}} \right) \quad (D.52b)$$

Ce qui donne:

E/C	0,25	0,3	0,35	0,4
λ_m [W/m K]	1,485	1,645	1,687	1,864

Ce qui nous permet de proposer une régression linéaire du type (cf. figure ci-dessous):

$$\lambda_m = 2,358 E/C + 0,9039 \text{ [W/(m K)]} \quad (D.53)$$



D.5.3.3 Coefficient de dilatation volumique

De manière forfaitaire, le coefficient de dilatation volumique du ciment est usuellement de l'ordre de [131], [144]:

$$\alpha_s = 3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{D.54})$$

D.5.3.4 Propriétés poroélastiques

Les propriétés poroélastiques du ciment sec (i.e. K , G , b et N) peuvent être déterminée à partir de celle des phases solides (C-S-H basse et haute densité et CH⁶⁵) le composant. Selon une étude menée par [132] nous avons:

$$K = f_{C-S-H} K_{C-S-H} A_{C-S-H}^v + f_{CH} K_{CH} A_{CH}^v \quad (\text{D.55a})$$

$$G = f_{C-S-H} G_{C-S-H} A_{C-S-H}^d + f_{CH} G_{CH} A_{CH}^d \quad (\text{D.55b})$$

$$b = \phi_0 A_f^v + f_{C-S-H} b^I A_{C-S-H}^v \quad (\text{D.55c})$$

$$N = \left(\frac{f_{C-S-H}}{N^I} + \frac{f_{CH} (1 - A_{CH}^v)}{K_{CH}} \right) \quad (\text{D.55d})$$

avec f_x , la fraction volumique de la phase x . Une borne supérieure de f_{CH} est:

$$f_{CH} \leq \frac{0,42 m_{c_3S} + 0,13 m_{C_2S}}{0,71 + 2,24 E/C}$$

Cette borne s'avère être une bonne estimation de f_{CH} . Nous pouvons alors en déduire f_{C-S-H} par la relation :

$$f_{C-S-H} = 1 - \phi_0 - f_{CH}$$

ϕ_0 faisant référence à la porosité lagrangienne initiale du milieu poreux.

Notons K_x , G_x les modules de raideur et de cisaillement de la phase x , pouvant se déduire du rapport E/C et des propriété des C-S-H base et haute densité par:

$$K_{C-S-H} = 19,2 - 5,1 f_{LD} A_{LD}^v$$

$$G_{C-S-H} = 12,1 - 3,2 f_{LD} A_{LD}^d$$

$$K_{CH} = 32 \text{ MPa}$$

$$G_{CH} = 15 \text{ MPa}$$

⁶⁵ Les C-S-H et les CH (également appelée portlandite) sont les hydrates formée par l'hydratation de l'alite (C₃S) et de le bélite (C₂S) qui sont les principaux constituants d'un ciment anhydre traditionnel (de type CEM I sans ajouts).

A_x^v et A_x^d sont respectivement les tenseurs de localisation volumique et déviatorique de la phase x . Afin de les estimer, il est possible d'utiliser le schéma de Mori-Tanaka, soit:

$$A_x^v = \frac{1 + \alpha_x (\kappa_x - 1)}{f_x [\alpha_x (\kappa_x - 1)] + 1 - \phi_0}$$

$$A_x^d = \frac{1 + \beta_x (\eta_x - 1)}{f_x [\beta_x (\eta_x - 1)] + 1 - \phi_0}$$

avec

$$\alpha_x = \frac{3 K_x}{3 K_x + 4 G_x} \text{ \& } \beta_x = \frac{6 (K_x + 2 G_x)}{5 (3 K_x + 4 G_x)}$$

$$\kappa_{C-S-H} = \frac{K_{CH}}{K_{C-S-H}} \text{ \& } \kappa_{CH} = \frac{K_{C-S-H}}{K_{CH}}$$

$$\eta_{C-S-H} = \frac{G_{CH}}{G_{C-S-H}} \text{ \& } \eta_{CH} = \frac{G_{C-S-H}}{G_{CH}}$$

Enfin, b^I et N^I représentent les coefficients et modules de Biot de la matrice de C-S-H (niveau 1 sur la figure 8.2). Ils sont estimés à:

$$b^I = 0,61 + 0,10 f_{LD} A_{LD}^v$$

$$\frac{1}{N^I} = \frac{f_{LD}}{93,1} + \frac{f_{HD}}{85,9} [\text{MPa}^{-1}]$$

les indices LD et HD se référant respectivement aux C-S-H à faible et haute densité. Les fractions volumiques f_{LD} et f_{HD} peuvent être calculées par le biais de modèles d'hydratations. Par soucis de simplicité, nous prendrons dans notre étude les valeurs forfaitaires suivantes, correspondant à une pâte de ciment de rapport E/C=0,5 en fin d'hydratation:

$$f_{LD} = 0,7$$

$$f_{HD} = 0,3$$

A_{LD}^v de localisation de la phase des C-S-H basse densité pouvant s'estimer suivant le schéma de Mori-Tanaka à:

$$A_{LD}^v = \frac{1 + \alpha_{LD} (\kappa - 1)}{f_{LD} [1 + \alpha_{LD} (\kappa - 1)] + f_{HD}}$$

avec:

$$\alpha_{LD} = \frac{3 K_{LD}}{3 K_{LD} + 4 G_{LD}} \approx 0,54$$

$$\kappa = \frac{K_{HD}}{K_{LD}} \approx 1,36$$

Ce qui donne, pour une pâte de ciment mature de rapport E/C=0,5:

Coefficients	K [GPa]	G [GPa]	b	N [GPa]
Valeur	14,1	8,7	0,69	95,5

D.6 Estimation de la perméabilité intrinsèque

Katz et Thompson [75] ont développé un modèle pour les roches poreuses ayant un large spectre de distribution poreuse basé sur la théorie de la percolation et la comparaison entre la conductivité hydraulique et la conductivité électrique. Cette étude a donné une relation simple entre la perméabilité (κ), la conductivité du matériau saturé (σ), la conductivité de l'eau (σ_0) et le diamètre de pore critique (l_c):

$$\kappa = \frac{1}{226} l_c^2 \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (D.56)$$

Le diamètre de pore critique l_c est défini comme étant le plus gros diamètre de pore tel que l'ensemble des pores de diamètres supérieurs à l_c forment un réseau connecté. Katz et Thompson ont alors prouvé, en mesurant la conductivité d'un échantillon lors d'un test de porosité à mercure, que l_c était égal, avec une précision de 15%, au premier point d'inflexion sur la courbe de volume de mercure cumulé en fonction du rayon de pore par un test de porosité à mercure.

Le coefficient $\frac{\sigma}{\sigma_0}$, aussi appelé facteur de formation [43] peut se calculer lui aussi à partir d'un test de porosimétrie à mercure. Katz et Thomson [76] proposent la relation suivante :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{l_{\max}^e}{l_c} \phi S(l_{\max}^e) \quad (D.57)$$

Garboczi propose une formule semi-empirique plus directe pour les matériaux cimentaires :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \approx 1,8 (\phi_0 - \phi_{cr})^2 \quad (D.58)$$

où $\phi_{cr} = 0,18$ correspond à la porosité critique au dessous de laquelle le réseau poreux capillaire n'est plus connecté.

De nombreuses études ont été faites pour vérifier l'applicabilité de cette loi au matériaux cimentaires par comparaison entre des données expérimentales et les valeurs calculées par la loi de Katz-Thompson. Bien qu'aucun consensus ne soit réellement établi, il semblerait que pour les pâtes cimentaires de porosité élevée ($\phi_0 > 20\%$), il existe une bonne adéquation entre les perméabilités mesurées et calculées [27], [36]. Cependant, lorsque les pâtes testées ont une faible

porosité et sont riches en micropores, la loi de Katz-Thompson aurait tendance à sur-estimer la valeur de la porosité [130], [44].

D.7 Ecriture des équations principales

D.7.1 Expression de la variation de masse d'eau

La conservation de la masse d'un VER de milieu poreux s'écrit :

$$\frac{1}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) = d \left[\frac{\rho_l}{\rho_l^0} (\phi_0 S_l + \varphi_l) + \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \frac{\rho_c}{\rho_c^0} (\phi_0 S_c + \varphi_c) \right] \quad (D.59)$$

La combinaison des équations constitutives du liquide et de la glace avec (D.59) donne, en notant $\alpha_l^* = \alpha_l^0 + \Delta \alpha_l \frac{(T-T_0)}{2}$ et $\alpha_c^* = \alpha_c^0$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) = d \left[\left(1 + \frac{p_l}{K_l^0} - \alpha_l^* (T - T_0) \right) (\phi_0 S_l + \varphi_l) \right] \\ + d \left[\frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \left(1 + \frac{p_c}{K_c^0} - \alpha_c^* (T - T_0) \right) (\phi_0 S_c + \varphi_c) \right] \end{aligned} \quad (60)$$

soit négligeant les termes du second ordre et en rappelant $S_l = 1 - S_c$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) = d \left[\phi_0 S_c \left(\frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} - 1 \right) \right] \\ + d \left[\left[\frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \left(\frac{p_c}{K_c^0} - \alpha_c^* (T - T_0) \right) \phi_0 S_c + \left(\frac{p_l}{K_l^0} - \alpha_l^* (T - T_0) \right) \phi_0 S_l \right] + \varphi_l + \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \varphi_c \right] \end{aligned} \quad (61)$$

puis, sous l'hypothèse de petite différence entre les masses volumique d'eau et de glace ($1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \ll 1$):

$$\frac{1}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) = d \left[\phi_0 S_c \left(\frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} - 1 \right) + \sum_{i=l \text{ ou } c} \left[\left(\frac{p_i}{K_i^0} - \alpha_i^* (T - T_0) \right) \phi_0 S_i \right] + \varphi_l + \varphi_c \right] \quad (D.62)$$

En utilisant la relation $S_l = 1 - S_c$, il peut s'écrire en fonction des seules inconnues p_l et T sous la forme:

$$\begin{aligned} \sum_{i=l \text{ ou } c} \left[\left(\frac{p_i}{K_i^0} - \alpha_i^0 (T - T_0) \right) \phi_0 S_i \right] = \left[\frac{\phi_0}{K_l^0} + \phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_l^0} \right) \right] p_l \\ - [\phi_0 \alpha_l^* + \phi_0 S_c (\alpha_c^* - \alpha_l^*)] (T - T_0) + \frac{\phi_0 S_c}{K_c} p_{cap}(T) \end{aligned} \quad (63)$$

avec $p_{cap} = p_c - p_l = \Sigma_f (T_0 - T) + \mathcal{C}_f ((T - T_0) + T \ln(\frac{T_0}{T}))$. Enfin, l'expression de

$d[\varphi_l + \varphi_g]$ est donnée par les équations constitutives du matériau vide sous la forme:

$$\varphi_l + \varphi_c = \sum_{i=l,c} b_i \varepsilon + p_i \left(\frac{1}{N_{ii}} + \frac{1}{N_{lc}} \right) - \alpha_{\phi_i} (T - T_0) \quad (D.64)$$

Soit, en notant $b = b_l + b_c$, $\frac{1}{N_{ii}} + \frac{1}{N_{lc}} = \frac{b_i - \phi_0 S_i}{K_m}$, $\alpha_{\phi_i} = \alpha (b_i - \phi_0 S_i)$, (D.64) peut se réécrire:

$$\varphi_l + \varphi_g = b \varepsilon + p_c \frac{b_c - \phi_0 S_c}{K_m} + p_l \frac{b_l - \phi_0 S_l}{K_m} - [\alpha (b_l - \phi_0 S_l) + \alpha (b_c - \phi_0 S_c)] (T - T_0) \quad (D.65)$$

qui, combiné à $S_l = 1 - S_c$ donne:

$$\varphi_l + \varphi_c = b \varepsilon + \frac{p_l}{N} - \alpha (b - \phi_0) (T - T_0) - \left(\frac{b_c - \phi_0 S_c}{K_m} \right) p_{cap}(T) \quad (D.66)$$

avec $1/N = (b - \phi_0) / K_m$.

Finalement, la combinaison de $(K + \frac{4}{3}G) \varepsilon - (b p_l + b_c p_{cap}(T) + \alpha K (T - T_0)) = f(t)$ et (D.66) permet d'exprimer $\varphi_l + \varphi_c$ en fonction des seules inconnues p_l, T :

$$\begin{aligned} \varphi_l + \varphi_c = & \left(\frac{b^2}{K + \frac{4}{3}G} + \frac{1}{N} \right) p_l + \left[\frac{b \alpha K}{K + \frac{4}{3}G} - \alpha (b - \phi_0) \right] (T - T_0) \\ & + p_{cap}(T) \left(\frac{b_c - \phi_0 S_c}{K_m} + \frac{b b_c}{K + \frac{4}{3}G} \right) + \frac{b f(t)}{K + \frac{4}{3}G} \end{aligned} \quad (67)$$

Par conséquent, en injectant (D.63) et (D.67) dans (D.62) la variation de la masse d'eau peut s'exprimer en fonction des seules inconnues p_l, T :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_g \phi_g) = & d \left[\phi_0 S_c \left(\frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} - 1 \right) \right] \\ & + d \left[\left(\frac{\phi_0}{K_l^0} + \phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_l^0} \right) + \frac{1}{N} + \frac{b^2}{K + 4/3 G} \right) p_l \right] \\ & - d \left[\left(\phi_0 \alpha_l^* + \alpha \left(\frac{4/3 G b}{K + 4/3 G} - \phi_0 \right) + \phi_0 S_c (\alpha_c^* - \alpha_l^*) \right) (T - T_0) \right] \end{aligned} \quad (68)$$

$$\begin{aligned} & + d \left[p_{cap}(T) \left(\phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_m} \right) + b_c \left(\frac{1}{K_m} + \frac{b}{K + 4/3 G} \right) \right) \right] \\ & + d \left[\frac{b f(t)}{K + 4/3 G} \right] \end{aligned} \quad (69)$$

D.7.2 Ecriture de l'équation principale associée à la pression de liquide

La conservation de la masse d'eau contenue dans le milieu poreux s'écrit :

$$div \left(\frac{\kappa}{\eta_l} \underline{grad}(p_l) \right) = \frac{1}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_g \phi_g) \quad (D.70)$$

Soit, en remplaçant (D.68) dans (D.70):

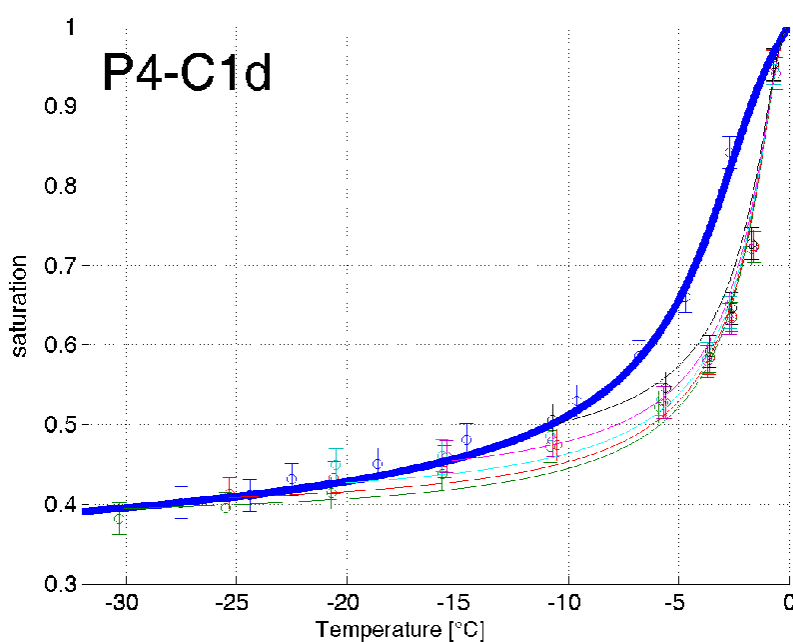
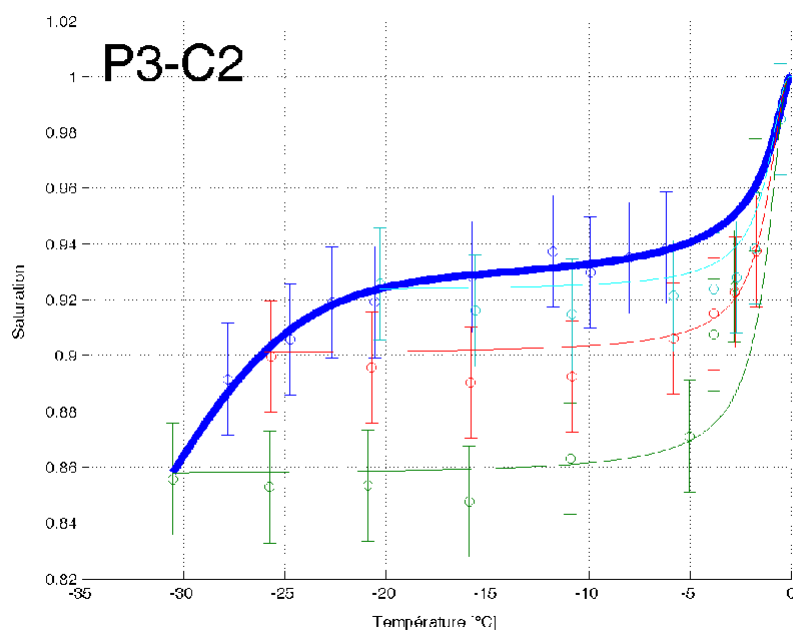
$$\operatorname{div} \left(\frac{\kappa(S_c)}{\eta(T, p_l)} \underline{\operatorname{grad}}(p_l) \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(A + B p_l + C (T_0 - T) + D p_{cap}(T) + \frac{b f(t)}{K + 4/3 G} \right) \quad (\text{D.71})$$

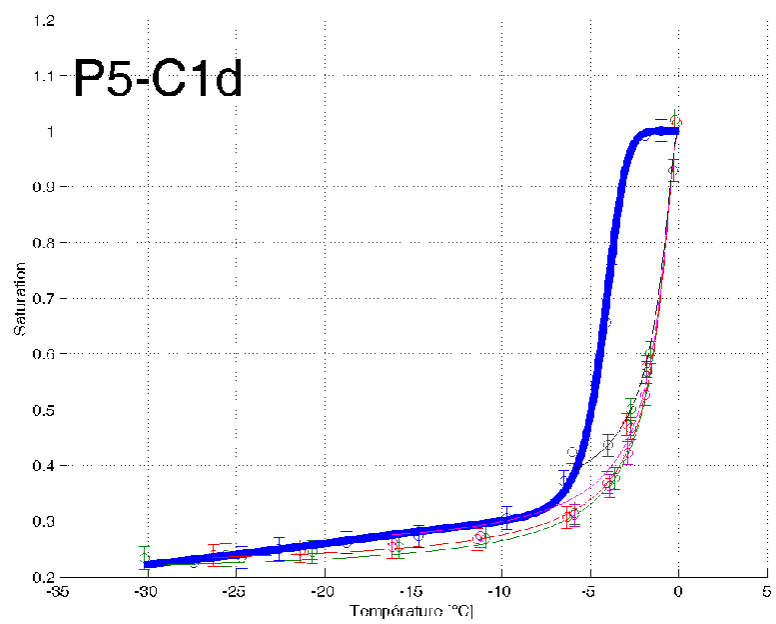
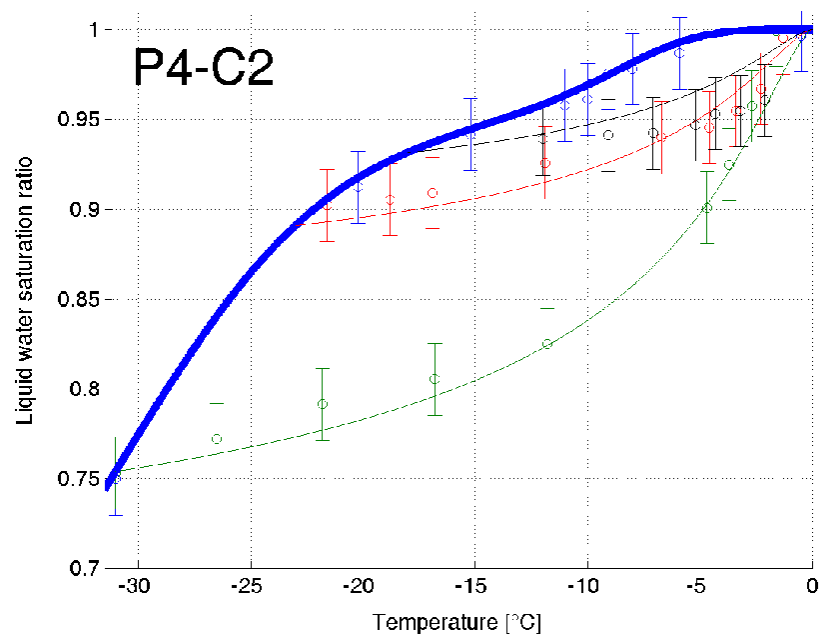
avec $A = \phi_0 S_c \rho_c^0 / \rho_l^0$, $B = \frac{\phi_0}{K_l} + \phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_l^0} \right) + \frac{1}{N} + \frac{b^2}{K + 4/3 G}$, $C = -\phi_0 \alpha_l^* - \alpha \left(\frac{4/3 G b}{K + 4/3 G} - \phi_0 \right)$
 $-\phi_0 S_c (\alpha_c^* - \alpha_l^*)$ et $D = \phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_m} \right) + b_c \left(\frac{1}{K_m} + \frac{b}{K + 4/3 G} \right)$.

Annexe E

Interpolation des courbes $S_l(\theta) = 1 - S_c(\theta)$

Voici l'interpolation des points expérimentaux $S_l(\theta)$ pour les pâtes de ciment durcies P3-C2, P4-C1d, P4-C2 et P5-C1d définies au chapitre 9. La courbe en gras correspond au gel et les traits fins aux dégels à différentes températures.





Annexe F

Application de la poromécanique à la compréhension du comportement au gel-dégel

F.1 Calcul de l'énergie libre stockée dans la matrice

F.1.1 Dans le cas d'un essai de traction simple

Dans le cas d'un essai de traction simple en condition drainée, le tenseur de contrainte $\underline{\underline{\sigma}}$ s'écrit :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} f_t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{F.1})$$

En condition isotherme, l'énergie libre stockée dans le matériau vide est :

$$d\Psi_{mv} = \underline{\underline{\varepsilon}} : d\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{A}} : d\underline{\underline{\sigma}} \quad (\text{F.2})$$

où,

$$\underline{\underline{A}} : \underline{\underline{\sigma}} = \frac{\sigma}{3K} \underline{\underline{1}} + \frac{1}{2G} \underline{\underline{\sigma}}^d \quad (\text{F.3})$$

avec $\sigma = \frac{1}{3} tr(\underline{\underline{\sigma}})$ et $\underline{\underline{\sigma}}^d = \underline{\underline{\sigma}} - \sigma \underline{\underline{1}}$.

Dans la cas de la traction simple,

$$\sigma = \frac{f_t}{3} \text{ et } \underline{\underline{\sigma}}^d = \begin{bmatrix} \frac{2}{3}f_t & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{f_t}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{f_t}{3} \end{bmatrix} \quad (\text{F.4})$$

ce qui donne,

$$d\Psi_{mv} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{3K} + \frac{1}{G} \right) f_t df_t \quad (\text{F.5})$$

soit,

$$\Psi_{mv} = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{3K} + \frac{1}{G} \right) f_t^2 \quad (\text{F.6})$$

Après rupture, l'énergie libre stockée devient nulle. Ainsi, dans le cas de la traction simple, l'énergie dissipée lors de la rupture W_{cr} est égale à Ψ_{mv} , soit,

$$W_{cr} = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{3K} + \frac{1}{G} \right) f_t^2 \quad (\text{F.7})$$

F.1.2 Dans le cas d'un cycle de gel-dégel

Soit $W^-(\sigma, p_l, p_c, T)$ l'énergie libre stockée⁶⁶ dans le matériau vide avant la rupture vérifiant les lois d'états :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{\sigma}}}; \varphi_i = \frac{\partial W}{\partial p_i}; \Sigma_{mv} = \frac{\partial W}{\partial T} \quad (\text{F.8})$$

soit,

$$dW^- = \underline{\underline{\varepsilon}} : d\underline{\underline{\sigma}} + \varphi_i dp_i + \Sigma_{mv} dT \quad (\text{F.9})$$

avec :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{A}} : \underline{\underline{\sigma}} + \frac{1}{3} \left(\frac{b_i p_i}{K} + \alpha (T - T_0) \right) \underline{\underline{1}} \quad (\text{F.10a})$$

$$\varphi_i = b_i \epsilon + \frac{1}{N_{ij}} p_j - \alpha_{\phi i} (T - T_0) \quad (\text{F.10b})$$

$$\Sigma_{mv} = \alpha K \epsilon - \alpha_{\phi i} p_i + C_{mv} \ln \frac{T}{T_0} \quad (\text{F.10c})$$

où $\underline{\underline{A}} : \underline{\underline{\sigma}}$ s'écrit conformément à (F.3).

L'intégration de (F.9) en remplaçant $\underline{\underline{\varepsilon}}$, φ_i et Σ_{mv} par leur valeur respective donnée par les équations consécutives (F.10) et en notant $\theta = T - T_0$, donne :

$$W^- = \frac{\left(\sigma + \sum_{i=l,c} b_i p_i + \alpha K \theta \right)^2}{2K} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=l,c} \frac{p_i p_j}{N_{ij}} - \sum_{i=l,c} \alpha_{\phi i} p_i \theta + C_{mv} \left(T \ln \frac{T}{T_0} - \theta \right) + \frac{\underline{\underline{\sigma}}^d : \underline{\underline{\sigma}}^d}{4G} \quad (\text{F.11})$$

Après rupture, toutes les contraintes sont relaxées. De plus, en raison de la ruine de la matrice, nous pouvons supposer que l'eau n'est plus confinée, ce qui conduit à poser $S_c = 1$ et $p_c = 0$. et que la constante de raideur K tend vers 0. En conséquent, l'énergie résiduelle juste après rupture s'écrit :

$$W^+ = C_{mv} \left(T \ln \frac{T}{T_0} - \theta \right) \quad (\text{F.12})$$

⁶⁶ Il est plus pratique de raisonner, dans cette étude, sur les contraintes et les pressions. C'est pourquoi nous avons utilisé la transformée de Legendre de Ψ_{mv}^* par rapport à $\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}}$ pour le calcul de l'énergie dissipée. En élasticité linéaire, notons cependant que W^- et Ψ_{mv} sont identiques.

L'énergie qui sera dissipée lors de la rupture en traction de la matrice, notée W , s'écrit ainsi :

$$W = W^- - W^+ \\ \Rightarrow W = \frac{\left(\sigma + \sum_{i=l,c} b_i p_i + \alpha K \theta \right)^2}{2K} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=l,c} \frac{p_i p_j}{N_{ij}} - \sum_{i=l,c} \alpha_{\phi i} p_i \theta + \frac{\sigma^d : \sigma^d}{4G} \quad (F.13)$$

F.2 Masse d'eau migrant vers la bulle d'air

En régime permanent, l'équation régissant le transport d'eau vers la bulle d'air s'écrit :

$$\frac{\kappa}{\eta_l} \left(\frac{\partial^2 \tilde{p}_l}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \tilde{p}_l}{\partial r} \right) = 0 \quad (F.14)$$

dont la résolution donne :

$$\tilde{p}_l(r) = C1 + \frac{C2}{r} \quad (F.15)$$

où $C1$ et $C2$ représentent les constantes d'intégration. La condition limite $\tilde{p}_l(R) = p_{bulle}$ permet d'écrire :

$$C1 = \frac{-C2 + p_{bulle} R}{R} \quad (F.16)$$

et la condition $p_l = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \tilde{p}_l(r) d\Omega_0$ donne :

$$C2 = \frac{2(p_l - p_{bulle}) R (3R^2 + 3RL + L^2)}{L (3R + 2L)} \quad (F.17)$$

La loi de Darcy donne $\omega(r) = \underline{\omega}(r) \cdot \underline{x} = -\rho_l^0 \kappa / \eta_l \partial \tilde{p}_l / \partial r$. Soit, conformément à (F.15), (F.16) et (F.17) :

$$\omega(r) = \rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta_l} \frac{2(p_l - p_{bulle}) R (3R^2 + 3RL + L^2)}{L (3R + 2L) r^2} \quad (F.18)$$

Enfin, la masse d'eau migrant vers la bulle d'air est donnée par $\dot{m}_{l \rightarrow a} = a_a \omega(R)$, avec $a_a = 3R^3 / (R + L)^3$ soit :

$$\dot{m}_{l \rightarrow a} = \rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta_l} \frac{6(1 - R^3 / (R + L)^3) p_l - p_{bulle}}{3 + 2L/R} \frac{1}{L^2} \quad (F.19)$$

Soit, en posant $\Phi_a^0 = R^3 / (R + L)^3$, (F.19) devient :

$$\dot{m}_{l \rightarrow a} = \rho_l^0 \frac{\kappa}{\eta_l} \frac{6(1 - \Phi_a^0) p_l - p_{bulle}}{1 + 2(\Phi_a^0)^{-1/3}} \frac{1}{L^2} \quad (F.20)$$

F.3 Ecriture des équations principales

F.3.1 Equation principale associée à la pression de liquide

La conservation de la masse d'eau **contenue dans l'espace poreux** d'un VER de pâte de ciment s'écrit :

$$\frac{1 - \Phi_a^0}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) = (1 - \Phi_a^0) d \left[\frac{\rho_l}{\rho_l^0} (\phi_0 S_l + \varphi_l) + \frac{\rho_c^0 \rho_c}{\rho_l^0 \rho_c^0} (\phi_0 S_c + \varphi_c) \right] \quad (F.21)$$

et la conservation de la quantité de mouvement donne, suivant une démarche identique à celle suivie au chapitre 8 et en prenant $p_a = 0$,

$$\left(K + \frac{4}{3} G \right) \epsilon - (b_{mp} p_l + b_c p_{cap}(T) + \alpha K (T - T_0)) = f(t) \quad (F.22)$$

De manière identique au calcul de l'annexe D.7, de (F.21) découle :

$$\frac{1}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) = d \left[\phi_0 \left(S_c \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} - 1 \right) + \sum_{i=l \text{ ou } c} \left[\left(\frac{p_i}{K_i^0} - \alpha_i^* (T - T_0) \right) \phi_0 S_i \right] + \varphi_l + \varphi_g \right] \quad (F.23)$$

avec,

$$\begin{aligned} \sum_{i=l \text{ ou } c} \left[\left(\frac{p_i}{K_i} - \alpha_i (T - T_0) \right) \phi_0 S_i \right] &= \left[\frac{\phi_0}{K_l} + \phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_l^0} \right) \right] p_l \\ &\quad - [\phi_0 \alpha_l^* + \phi_0 S_c (\alpha_c^* - \alpha_l^*)] (T - T_0) + \frac{\phi_0 S_c}{K_c} p_{cap}(T) \end{aligned} \quad (24)$$

et

$$\varphi_l + \varphi_c = \frac{1}{1 - \Phi_a^0} \left[b_{mp} \epsilon + \frac{p_l}{N} - \alpha (b_{mp} - \Phi_0) (T - T_0) - \left(\frac{b_c - \Phi_0 S_c}{K_m} \right) p_{cap}(T) \right] \quad (F.25)$$

où nous rappelons que $\Phi_0 = (1 - \Phi_a^0) \phi_0$. La combinaison de (F.25) et (F.22) donne :

$$\begin{aligned} (1 - \Phi_a^0) (\varphi_l + \varphi_c) &= \left(\frac{b_{mp}^2}{K + \frac{4}{3} G} + \frac{1}{N} \right) p_l + \left[\frac{b_{mp} \alpha K}{K + \frac{4}{3} G} - \alpha (b - \Phi_0) \right] (T - T_0) \\ &\quad + p_{cap}(T) \left(\frac{b_c - \Phi_0 S_c}{K_m} + \frac{b_{mp} b_c}{K + \frac{4}{3} G} \right) + \frac{b_{mp} f(t)}{K + \frac{4}{3} G} \end{aligned} \quad (26)$$

Par conséquent, en injectant (F.24) et (F.26) dans (F.23) la variation de la masse d'eau peut

s'exprimer en fonction des seules inconnues p_l, T :

$$\begin{aligned}
\frac{1 - \Phi_a^0}{\rho_l^0} d(\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) = & d \left[\Phi_0 S_c \left(\frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} - 1 \right) \right] \\
& + d \left[\left(\frac{\Phi_0}{K_l} + \Phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_l^0} \right) + \frac{1}{N_{mp}} + \frac{b_{mp}^2}{K + 4/3 G} \right) p_l \right] \\
& + d \left[\left(\Phi_0 \alpha_l^* + \alpha \left(\frac{4/3 G b_{mp}}{K + 4/3 G} - \Phi_0 \right) + \Phi_0 S_c (\alpha_c^* - \alpha_l^*) \right) (T - T_0) \right] \\
& + d \left[p_{cap}(T) \left(\Phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} + \frac{1}{K_m} \right) + b_c \left(\frac{1}{K_m} + \frac{b_{mp}}{K + 4/3 G} \right) \right) \right] \\
& + d \left[\frac{b_{mp} f(t)}{K + 4/3 G} \right]
\end{aligned} \tag{27}$$

La conservation de la masse d'eau contenue dans le milieu poreux s'écrit :

$$-div(\underline{\omega}) - \dot{m}_{l \rightarrow a} = (1 - \Phi_a^0) d(\rho_l \phi_l + \rho_g \phi_g) \tag{F.28}$$

qui combinée à (F.27), à la loi de Darcy et à l'expression de la masse d'eau migrant du milieu poreux vers la bulle d'air obtenue au chapitre 11 donne finalement :

$$\begin{aligned}
div \left[\rho_l^0 \frac{\kappa^{pc}}{\eta_l} grad_X(p_l) \right] - \frac{\kappa}{\eta_l} \frac{6}{1 + 2 \Phi_a^{-1/3}} \frac{p_l - p_{bulle}}{\bar{L}^2} = \\
\frac{\partial}{\partial t} \left(A + B p_l + C (T_0 - T) + D p_{cap}(T) + \frac{b f(t)}{K + 4/3 G} \right)
\end{aligned}$$

avec $A = \Phi_0 S_c \rho_c^0 / \rho_l^0$, $B = \frac{\Phi_0}{K_l} + \Phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} - \frac{1}{K_l^0} \right) + \frac{1}{N_{mp}} + \frac{b_{mp}^2}{K + 4/3 G}$, $C = -\Phi_0 \alpha_l^* - \alpha \left(\frac{4/3 G b_{mp}}{K + 4/3 G} - \Phi_0 \right) - \Phi_0 S_c (\alpha_c^* - \alpha_l^*)$ et $D = \Phi_0 S_c \left(\frac{1}{K_c^0} + \frac{1}{K_m} \right) + b_c \left(\frac{1}{K_m} + \frac{b_{mp}}{K + 4/3 G} \right)$.

F.3.2 Equation principale associée à la température

Sous les mêmes hypothèses qu'au chapitre 8, l'équation de la chaleur dans le cas de la pâte de ciment (ensemble milieu poreux et bulles d'air) s'écrit :

$$T \left(\frac{\partial \Sigma_{pc}}{\partial t} + s_l div(\underline{\omega}) \right) = -div(\underline{q}) \tag{F.29}$$

où $d\Sigma_{pc}$ correspond à la variation d'entropie de la pâte de ciment.

Soit, en combinant les équations de conservation de l'eau et de la glace (i.e. $div(\underline{\omega}) = -\dot{m}_{l \rightarrow c} -$

$\frac{\partial M_l}{\partial t}$ et $0 = \dot{m}_{l \rightarrow c} - \frac{\partial}{\partial t} M_c$) avec (F.29),

$$T \left[\frac{\partial \Sigma_{pc}}{\partial t} - s_l \frac{\partial M_l}{\partial t} - s_c \frac{\partial M_c}{\partial t} \right] = T (s_l - s_c) \dot{m}_{l \rightarrow c} + T s_l \dot{m}_{l \rightarrow a} - \text{div}(\underline{q}) \quad (\text{F.30a})$$

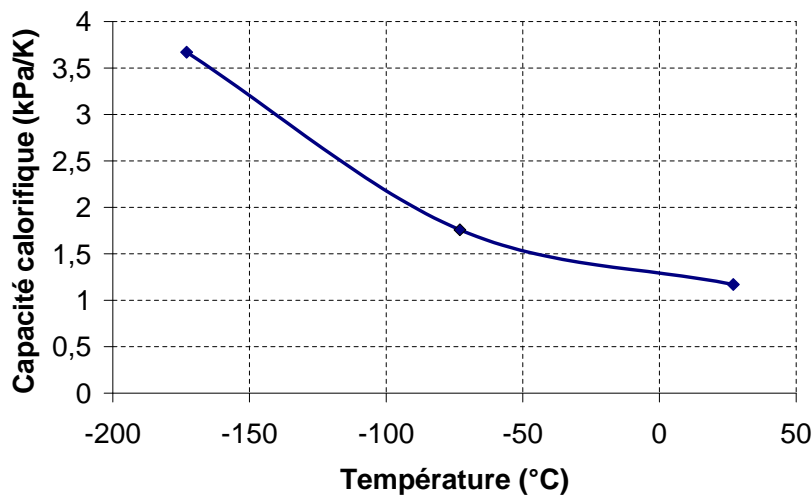
Finalement, comme $\Sigma_{pc} = \Sigma_{mv} + M_l s_l + M_c s_c + M_a s_a$, avec au premier ordre $M_a = \Phi_a^0 \rho_a^0$, nous obtenons:

$$T \left(\frac{\partial \Sigma_{mv}}{\partial t} + M_l \frac{\partial s_l}{\partial t} + M_c \frac{\partial s_c}{\partial t} + M_a \frac{\partial s_a}{\partial t} \right) = T (s_l - s_c) \dot{m}_{l \rightarrow c} - \text{div}(\underline{q}) \quad (\text{F.31})$$

où $(s_l - s_g) \dot{m}_{l \rightarrow g}$ correspond au dégagement de chaleur dû aux phénomènes exothermiques de solidification ou endothermique de fusion et $-\text{div}(\underline{q})$ correspond au transfert de chaleur par conduction et s'exprime en fonction de la température via la loi de Fourier (i.e. $\text{div}(\underline{q}) = -\lambda^{pc} \text{grad}(T)$). A pression d'air constante, ds_a s'estime par :

$$ds_a = C_{p,a} \frac{dT}{T} \quad (\text{F.32})$$

Pour la gamme de température concernant notre étude (entre -20°C et 0°C), l'ordre de grandeur de $C_{p,a}$ est quelques kPa/K [82] (cf. figure ci-dessous) ce qui est extrêmement faible comparé aux valeurs de capacité calorifique du matériau sec, de l'eau et de la glace (quelques MPa/K). De plus, vu sa faible masse volumique ($\rho_l/\rho_a \approx 1000$) la masse d'air est également largement inférieure aux masses de liquide et de glace. Nous voyons alors que le terme $M_a \partial s_a / \partial t$ peut être négligé devant $\partial \Sigma_{mp} + M_l \partial s_l / \partial t + M_c \partial s_l / \partial t$.



De plus, conformément aux lois constitutives du solide, de l'eau et de la glace et à l'équation

de conservation de la masse de glace (voir tableau 8.1) et sous les hypothèses de petite perturbation et de petite variation de masse volumique de glace, nous écrirons $\dot{m}_{l \rightarrow c}$ sous la forme simplifiée :

$$\dot{m}_{l \rightarrow c} = \rho_c^0 \Phi_0 \frac{\partial S_c}{\partial t} \quad (\text{F.33a})$$

Enfin M_c est la somme de la glace contenue dans le milieu poreux et de celle contenue dans la bulle d'air (car toute l'eau migrant dans la bulle d'air est supposée y geler instantanément), soit au premier ordre :

$$M_c = \rho_c^0 S_c \Phi_0 + \int_0^t \dot{m}_{l \rightarrow a} dt \quad (\text{F.34})$$

Finalement, en remplaçant $M_l \approx \rho_l^0 S_l \Phi_0$ et M_c ainsi que Σ_{mv} , s_l et s_c par leur expression explicites précédemment et en négligeant les termes du second ordre, l'équation différentielle non-linéaire, fonction de p_l et T , relative à la variation de température du VER lors d'un cycle de gel-dégel s'écrit :

$$\text{div}(\lambda^{pc} \underline{\text{grad}}(T)) = \frac{\partial T}{\partial t} \left[T \Phi_0 \left[\left(\Sigma_f + \mathcal{C}_f \ln \frac{T}{T_0} \right) \frac{\partial S_c}{\partial T} \right] - (\mathcal{C}_m + \Phi_0 \mathcal{C}_{pl} - S_c \mathcal{C}_f + V_{l \rightarrow a} \mathcal{C}_{pc}) \right] \quad (\text{F.35})$$

où $V_{l \rightarrow a} = \int_0^t \dot{m}_{l \rightarrow a} dt / \rho_c^0$ correspond au volume de glace contenue dans les bulles d'air par unité de volume de pâte de ciment.

F.4 Profils de W pour les formulations avec bulles d'air

